

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 3 日
Date of Application:

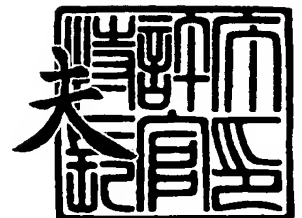
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 4 4 6 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 4 4 6 9]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 8 9 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03844

【提出日】 平成15年 1月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 池田 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石塚 孝宏

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インク組成物及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、油溶性染料と疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とを含む着色微粒子分散物を含有するインク組成物において、上記疎水性ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が 40°C 以上であることを特徴とするインク組成物。

【請求項 2】 前記着色微粒子の平均粒子径が、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、且つ比重が $0.9 \sim 1.2$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

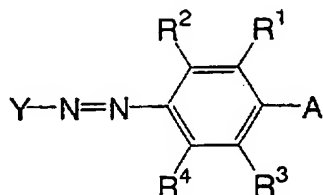
【請求項 3】 前記高沸点有機溶媒が、 25°C での水の溶解度が 4 g 以下の高沸点有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインク組成物。

【請求項 4】 前記疎水性ポリマーが、温度 25°C 相対湿度 $60\% \text{ RH}$ における平衡含水率が 3% 以下である疎水性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れかに記載のインク組成物。

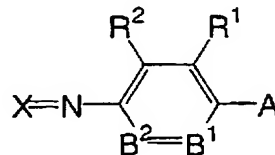
【請求項 5】 前記油溶性染料が、下記一般式（I）で表される化合物、下記一般式（II）で表される化合物、下記一般式（Y-I）で表される化合物、下記一般式（M-I）で表される化合物、及び下記一般式（C-I）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の着色微粒子分散物。

【化 1】

一般式（I）



一般式（II）



〔一般式（I）及び一般式（II）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒド

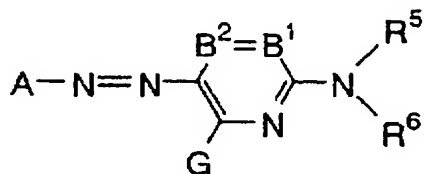
ロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アミド基、アリアルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリアルオキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表す。Aは、 $-NR^5R^6$ 又はヒドロキシ基を表す。R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を表す。R⁵及びR⁶は、互いに結合して環を形成していてもよい。B¹は、 $=C(R^3)-$ 又は $=N-$ を表す。B²は、 $-C(R^4)=$ 又は $-N=$ を表す。R¹とR⁵と、R³とR⁶とは、及び／又は、R¹とR²とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。]

【化2】



〔一般式 (Y-I) において、A及びBは各々独立に、置換されていてもよい複素環基を表す。〕

【化3】

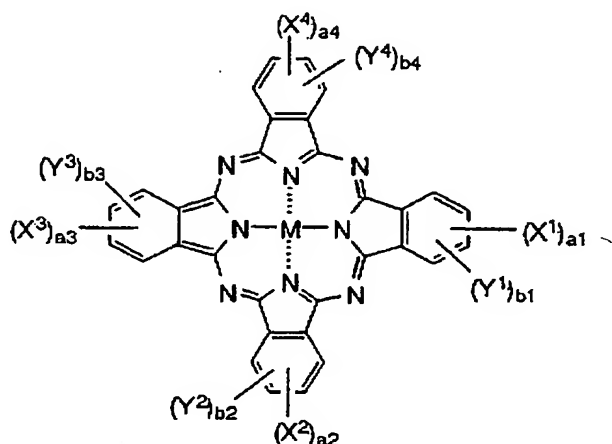


〔一般式 (M-I) において、Aは、5員複素環ジアゾ成分 ($A-NH_2$) の残基を表す。B¹及びB²は、B¹が $=CR^1-$ を表しB²が $-CR^2=$ を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ 又は $-CR^2=$ を表す。R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アル

キルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルアリールスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。]

【化4】

一般式 (C-I)



〔前記一般式 (C-I) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $-S-O-Z^1$ 、 $-SO_2-Z^1$ 、又は $-SO_2NR^{21}R^{22}$ を表す。 Z^1 は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無

置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 R^{21} 及び R^{22} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホンル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表し、各々は、さらに置換基を有していてもよい。 $a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、各々、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表し、 $a^1 \sim a^4$ は各々独立に0～4の整数を表し、 $b^1 \sim b^4$ は各々独立に0～4の整数を表す。ただし $a^1 \sim a^4$ の総和は2以上である。ここで、 $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ が2以上の整数を表すとき、複数の $X^1 \sim X^4$ 及び $Y^1 \sim Y^4$ は各々同一でも異なってもよい。 a^1 、 b^1 は、 $a^1 + b^1 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^2 、 b^2 は、 $a^2 + b^2 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^3 、 b^3 は、 $a^3 + b^3 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^4 、 b^4 は、 $a^4 + b^4 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化合物を表す。]

【請求項6】 インク受像材料に対して、インク組成物を噴出して記録を行うインクジェット記録方法において、請求項1～5の何れかのインク組成物をインク受像材料上に着弾することにより画像を形成した後、前記着色微粒子を加熱処理及び／又は加圧処理して、該着色微粒子を融着させることを特徴とするイン

クジェット記録方法。

【請求項 7】 前記インク受像材料が、支持体上に、熱可塑性疎水性ポリマー粒子を含む少なくとも 1 層の多孔質樹脂層を設けたインク受像材料であり、且つ該熱可塑性疎水性ポリマー粒子の平均粒子径が、前記着色微粒子の平均粒子径より大きいことを特徴とする請求項 6 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 8】 前記着色微粒子の平均粒子径 d_1 (μm) と、前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子の平均粒子径 d_2 (μm) との間に、 $2 < d_2/d_1 < 100$ の関係があることを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 9】 前記インク受像材料上の熱可塑性疎水性ポリマーと、前記着色微粒子分散物に含まれる疎水性ポリマーとが、互いに少なくとも 1 種の共通する構造単位（モノマーユニット）を有することを特徴とする請求項 7 又は 8 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、油溶性染料を含有するインク組成物及び該インク組成物を用いたインクジェット記録方法に関する。詳しくは、ノズル詰まりを無くしインクの吐出性を改善したインク組成物及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット方式、静電転写方式、昇華型熱転写方式などの記録方式を用いて、画像、特にフルカラーの画像を形成する方法が急速に普及しつつある。このような記録方式においては、銀塩写真が目標であり、特に、色再現性や画像密度、光沢、耐水性、及び耐候性等を、いかに銀塩カラー写真に近付けるかが開発の課題である。

【0003】

上記インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙等の記録用媒体に付着させ、画像や文字等を記録するものである。

このインクジェット記録方式は、高速低騒音及び多色化が容易であり、記録バ

ターンの融通性が大きく、現像及び定着が不要である等の特長を有する。このため、各種画像の記録装置の記録方式として、情報機器を初め各種の用途において、該インクジェット記録方式は急速に普及している。

更に、多色インクジェット記録方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印刷と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、特に作成部数が少ない場合、通常の色印刷よりも安価に製造できることから、フルカラー画像記録分野にまで広く応用されている。

インクジェット記録方式においては、記録の高速化や高精細化、フルカラー化等の記録特性の向上要求に伴って、記録装置や記録方法の改良が行われてきたが、インクや記録用媒体に対しても高度かつ多様な特性が要求されるようになり、銀塩カラー写真を超える性能を実現すべく、鋭意、多種多様な改良が行われている。

【 0 0 0 4 】

従来、インクジェット記録方式におけるインクの色材としては、液媒体が水性であることから、主として水溶性染料が使用されており、水溶性染料を用いることにより、基本的な要求性能の内のいくつかは満足されている。しかしながら、水溶性染料を用いた場合には、本来、耐光性や耐オゾン性に劣るため印字した記録物を長時間保存すると、退色や変色する等の問題がある。

また、染料が水溶性であるために、記録画像の耐水性が問題となることが多い。即ち、記録画像が水分に触れた場合に、記録画像が滲むという欠点がある。また、画像の光沢性も十分に得られないという問題もある。インクジェット記録方式において、上記問題は、銀塩カラー写真に対して大きく劣る点である。

上記問題点を改良するため、基材上に熱可塑性高分子材料からなる多孔質層を設け、印字後、熱や圧力の作用により、多孔質層を溶解させて緻密化するという記録媒体が提案されている（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

【 0 0 0 5 】

一方、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている（例えば、特許文献 3 ～ 7 参照）。しかしながら、この方法により得られたインクジェット用インクの場合、色調が不十分であり、色再現性が十分でなく

、耐退色性も十分でない。また、選択する樹脂によっては、印字適性が十分ではなく、不吐出や連続記録時に分散物粒子の合一による目詰まりが発生する。更に、写真画質用紙に印字した場合、消しゴムなどによる耐擦過性が不足している。

【0 0 0 6】

以上の通り、取扱性や無臭気性、安全性を具備すると共に、分散粒子の粒径が小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れ、従って、インクに適用した場合に、ノズル先端での目詰まりがなく吐出安定性に優れ、紙依存性がなく発色性、色調（色相）に優れ、写真画質用紙を用いた場合でもインク浸透性に優れ、印字後の耐水性、画像保存性、耐擦過性に優れ、高濃度で高画質の記録を可能とする着色微粒子分散物を含有するインク組成物は、未だ提供されていないのが現状である。

【0 0 0 7】

【特許文献 1】

特開昭 5 8 - 1 3 6 4 8 2 号公報

【特許文献 2】

米国特許 5 3 7 4 4 7 5 号明細書

【特許文献 3】

特開昭 5 8 - 4 5 2 7 2 号公報

【特許文献 4】

特開平 6 - 3 4 0 8 3 5 号公報

【特許文献 5】

特開平 7 - 2 6 8 2 5 4 号公報

【特許文献 6】

特開平 7 - 2 6 8 2 5 7 号公報

【特許文献 7】

特開平 7 - 2 6 8 2 6 0 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課

題とする。即ち、

本発明の第 1 の目的は、取扱性や無臭性、安全性を備え、筆記用水性インク及び水性印刷インク及び情報記録用インク等の用途に好適であり、分散粒子の粒径が十分小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れる着色微粒子分散物を提供することである。

本発明の第 2 の目的は、サーマルや圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、取扱性や無臭性、安全性を備え、分散粒子の粒径が十分小さく、分散物の分散安定性及び保存安定性に優れ、ノズル先端での目詰まりの発生が少なく、紙依存性がなく任意に選択した紙に印字した際の発色性及び色調に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、記録後の耐水性や耐光性、特に耐オゾン性や画像保存性及び耐擦過性に優れ、高濃度かつ高画質に記録し得るインクジェット記録用インクを提供することである。

本発明の第 3 の目的は、取扱性や無臭性、安全性を備え、ノズル先端での目詰まりによる吐出不良を解消し、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性及び色調に優れ、写真画質用紙へのインク浸透性にも優れ、記録後の耐水性や耐光性、特に耐オゾン性や画像保存性及び耐擦過性に優れ、高濃度かつ高画質に記録し得るインクジェット記録方法を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する手段は、以下の通りである。即ち、

< 1 > 少なくとも、油溶性染料と疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とを含む着色微粒子分散物を含有するインク組成物において、上記疎水性ポリマーのガラス転移温度 (T_g) が 4 0℃以上であることを特徴とするインク組成物。

< 2 > 前記着色微粒子の平均粒子径が、0. 0 1 ~ 0. 5 μmであり、且つ比重が 0. 9 ~ 1. 2であることを特徴とする上記< 1>に記載のインク組成物。

< 3 > 前記高沸点有機溶媒が、2 5℃での水の溶解度が 4 g 以下の高沸点有機溶媒であることを特徴とする上記< 1>又は< 2>の何れかに記載のインク組成物。

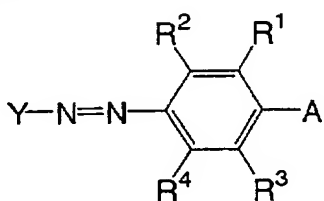
< 4 > 前記疎水性ポリマーが、温度 2 5℃相対湿度 6 0 % R Hにおける平衡含水率が 3 %以下である疎水性ポリマーであることを特徴とする上記< 1>~< 3>の

何れかに記載のインク組成物。

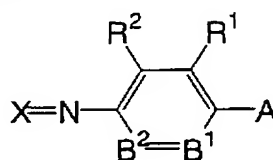
< 5 > 前記油溶性染料が、下記一般式 (I) で表される化合物、下記一般式 (II) で表される化合物、下記一般式 (Y-I) で表される化合物、下記一般式 (M-I) で表される化合物、及び下記一般式 (C-I) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする上記< 1 > ~ < 4 > の何れかに記載の着色微粒子分散物。

【化 5】

一般式 (I)

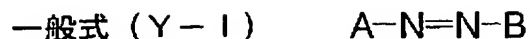


一般式 (II)



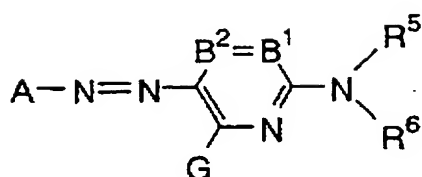
[一般式 (I) 及び一般式 (II) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表す。A は、 $-NR^5R^6$ 又はヒドロキシ基を表す。 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を表す。 R^5 及び R^6 は、互いに結合して環を形成していてもよい。 B^1 は、 $=C(R^3)-$ 又は $=N-$ を表す。 B^2 は、 $-C(R^4)=$ 又は $-N=$ を表す。 R^1 と R^5 と、 R^3 と R^6 とは、及び／又は、 R^1 と R^2 とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。]

【化6】



〔一般式 (Y-I) において、A 及び B は各々独立に、置換されていてもよい複素環基を表す。〕

【化7】

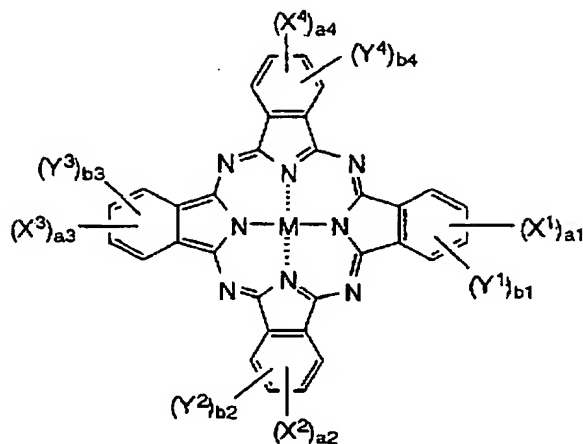


〔一般式 (M-I) において、A は、5 員複素環ジアゾ成分 (A-NH₂) の残基を表す。B¹ 及び B² は、B¹ が =C R¹- を表し B² が -C R²= を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が =C R¹- 又は -C R²= を表す。R⁵ 及び R⁶ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹ 及び R² は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルアリールスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリー

ルスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表す。
各基は更に置換されていてもよい。 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。]

【化8】

一般式 (C-I)



〔前記一般式 (C-I) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $-SO-Z^1$ 、 $-SO_2-Z^1$ 、又は $-SO_2NR^{21}R^{22}$ を表す。 Z^1 は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 R^{21} 及び R^{22} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ

ニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表し、各々は、さらに置換基を有していてもよい。 $a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、各々、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表し、 $a^1 \sim a^4$ は各々独立に0～4の整数を表し、 $b^1 \sim b^4$ は各々独立に0～4の整数を表す。ただし $a^1 \sim a^4$ の総和は2以上である。ここで、 $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ が2以上の整数を表すとき、複数の $X^1 \sim X^4$ 及び $Y^1 \sim Y^4$ は各々同一でも異なってもよい。 a^1 、 b^1 は、 $a^1 + b^1 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^2 、 b^2 は、 $a^2 + b^2 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^3 、 b^3 は、 $a^3 + b^3 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 a^4 、 b^4 は、 $a^4 + b^4 = 4$ の関係を満たす各々独立の0～4の整数を表す。 M は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表す。]

<6> インク受像材料に対して、インク組成物を噴出して記録を行うインクジェット記録方法において、上記<1>～<5>の何れかのインク組成物をインク受像材料上に着弾することにより画像を形成した後、前記着色微粒子を加熱処理及び／又は加圧処理して、該着色微粒子を融着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

<7> 前記インク受像材料が、支持体上に、熱可塑性疎水性ポリマー粒子を含む少なくとも1層の多孔質樹脂層を設けたインク受像材料であり、且つ該熱可塑性疎水性ポリマー粒子の平均粒子径が、前記着色微粒子の平均粒子径より大きいことを特徴とする上記<6>に記載のインクジェット記録方法。

<8> 前記着色微粒子の平均粒子径 d_1 (μm) と、前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子の平均粒子径 d_2 (μm) との間に、 $2 < d_2 / d_1 < 100$ の関係があることを特徴とする上記<7>に記載のインクジェット記録方法。

<9> 前記インク受像材料上の熱可塑性疎水性ポリマーと、前記着色微粒子分散物に含まれる疎水性ポリマーとが、互いに少なくとも1種の共通する構造単位(モノマーユニット)を有することを特徴とする上記<7>又は<8>のいずれかに

記載のインクジェット記録方法。

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】

本発明のインク組成物は、少なくとも、油溶性染料と疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とを含む着色微粒子分散物を含有するインク組成物において、上記疎水性ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が40℃以上であることを特徴とする。

【0 0 1 1】

上記着色微粒子分散物は、少なくとも1種の油溶性染料と、少なくとも1種の疎水性ポリマーと、少なくとも1種の高沸点有機溶媒とを含有する着色した微細粒子分散物であり、該油溶性染料と疎水性ポリマーとは、互いに相溶する限りいかなる方法で調製してもよい。

例えば、油溶性染料と疎水性ポリマーと水不溶性高沸点有機溶媒と、場合により補助溶媒とを含む溶液、及び水性媒体を混合して乳化分散させた後に、該補助溶媒を除去する調製方法によれば、安定な本発明の着色微粒子分散物が得られる。

この際、予め該溶液中の構成成分の種類及び量を変化させた溶液を調製し、補助溶媒を揮発等にて除去して得られる着色微粒子分散物のサンプルを調べること、で、所望の着色微粒子の相溶性や比重、硬さの予測が可能である。

【0 0 1 2】

尚、本明細書における「水性媒体」とは、水又は少量の水混和性有機溶媒と水との混合物に、必要に応じて、界面活性剤や安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0 0 1 3】

（油溶性染料）

まず初めに、本発明に用いられる油溶性染料について説明する。

本発明の着色微粒子分散物を構成する成分の一つである油溶性染料とは、水に実質的に不溶な色素を意味する。具体的には、25℃での水への溶解度（水100gに溶解できる色素の質量）が1g以下であり、好ましくは0.5g以下、より好ましくは0.1g以下であるものを指す。従って、油溶性染料とは、所謂水

に不溶性の顔料や油溶性色素を意味し、これらの中でも、油溶性色素が好ましい。

【0014】

前記油溶性染料としては、融点が200℃以下のものが好ましく、融点が150℃以下であるものがより好ましく、融点が100℃以下であるものが更に好ましい。融点が低い油溶性染料を用いることにより、着色微粒子分散物及びインク組成物中での色素の結晶析出が抑制され、インク組成物の保存安定性が良くなる。

本発明の着色微粒子分散物及びインク組成物においては、油溶性染料は1種単独で用いてもよく、また、数種類を混合して用いてもよい。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、他の水溶性染料、分散染料、顔料等の着色材が含有されていてもよい。

【0015】

本発明の着色微粒子分散物及びインク組成物に使用可能な油溶性染料としては、例えば、アントラキノン系、ナフトキノ系、スチリル系、インドアニリン系、アゾ系、ニトロ系、クマリン系、メチン系、ポルフィリン系、アザポルフィリン系、フタロシアニン系色素等が挙げられる。なお、フルカラー印刷用のインクジェットインクとして完成させるためには、通常、黄色（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の三原色に黒を加えた少なくとも4色の色素が必要となる。

【0016】

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、イエロー色素としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノ染料、アントラキノ染料等のようなキノ系染料等があり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0017】

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、マゼンタ色素としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

【0018】

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、シアン色素としては、任意のものを使用することができる。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

【0019】

前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0020】

前記油溶性染料の中でも、好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

例えば、C. I. ソルベント・ブラック 3, 7, 27, 29 及び 34；C. I.

・ ソルベント・イエロー14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93及び162; C. I. ソルベント・レッド1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132及び218; C. I. ソルベント・バイオレット3; C. I. ソルベント・ブルー2, 11, 25, 35, 38, 67及び70; C. I. ソルベント・グリーン3及び7;並びにC. I. ソルベント・オレンジ2等が好ましい。

・ これらの中でも、Nubian Black PC-0850、Oil Black HBB、Oil Yellow129、Oil Yellow105、Oil Pink312、Oil Red5B、Oil Scarlet308、Vali Fast Blue2606、Oil Blue BOS (オリエント化学(株)製)、Aizen Sphion Blue GNH (保土ヶ谷化学(株)製)、Neopen Yellow075、Neopen Mazaenta・SE1378、Neopen Blue808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238 (BASF社製)等がより好ましい。

【0021】

また本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもでき、その好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

・ 例えば、C. I. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C. I. ディスパーズオレンジ13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C. I. ディスパーズレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167:1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C. I. ディスパーズバイオレット33; C. I. ディスパーズブルー5

6, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365 及び 368; 並びに C. I. ディスパーズグリーン 6:1 及び 9 等が好ましい。

【0022】

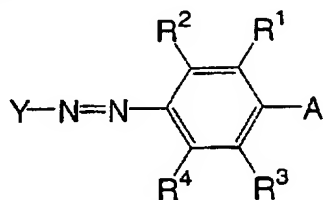
また、前記油溶性染料の中でも、下記一般式 (I) で表される化合物 (アゾ染料)、及び下記一般式 (II) で表される化合物 (アゾメチン染料) が好適に挙げられる。下記一般式 (II) で表されるアゾメチン染料は、写真材料において、カプラー及び現像主薬から酸化によって生成する染料として知られている。

なお、以下に、一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される化合物の説明をするが、下記一般式 (I) 及び一般式 (II) の各基のうち、少なくとも 1 つが以下に示す好ましい範囲である化合物が好ましく、より多くの基が好ましい範囲である化合物がより好ましく、全ての基が好ましい範囲である化合物が特に好ましい。

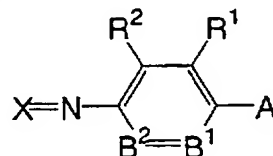
【0023】

【化 9】

一般式 (I)



一般式 (II)



【0024】

前記一般式 (I) 及び一般式 (II) において、R¹、R²、R³ 及び R⁴ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカ

ルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基又はスルホ基を表す。

これらの中でも、 R^2 としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基が好ましい。

【0025】

前記一般式 (I) 及び一般式 (II) において、Aは、 $-NR^5R^6$ 又はヒドロキシ基を表す。Aとしては、 $-NR^5R^6$ が好ましい。

前記 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を表す。その中でも、前記 R^5 及び R^6 としては、各々独立に、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基がより好ましく、水素原子、炭素原子数が1～18のアルキル基、及び炭素原子数が1～18の置換アルキル基が最も好ましい。 R^5 及び R^6 は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0026】

前記一般式 (II) において、 B^1 は、 $=C(R^3)-$ 又は $=N-$ を表す。 B^2 は、 $-C(R^4)=$ 又は $-N=$ を表す。 B^1 及び B^2 が、同時には $-N=$ とならない場合が好ましく、 B^1 が $=C(R^3)-$ 、 B^2 が $-C(R^4)=$ となる場合がより好ましい。

【0027】

前記一般式 (I) 及び一般式 (II) において、 R^1 と R^5 と、 R^3 と R^6 とは、及び／又は、 R^1 と R^2 とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。

【0028】

本明細書において、脂肪族基とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。

前記脂肪族基は、分岐状であってもよいし、また環状であってもよい。前記脂肪族基における炭素原子数は1～20が好ましく、1～18がより好ましい。

前記アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分は、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

前記置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基及び置換アラルキル基におけるアルキル部分の置換基としては、前記R¹、R²、R³及びR⁴で挙げた置換基の例と同様のものが挙げられる。

前記置換アラルキル基におけるアリール部分の置換基としては、下記置換アリール基における置換基の例と同様のものが挙げられる。

【0029】

本明細書において、芳香族基とは、アリール基及び置換アリール基を意味する。前記アリール基としては、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

前記置換アリール基におけるアリール部分は、上記アリール基の場合と同様である。

前記置換アリール基における置換基としては、前記R¹、R²、R³及びR⁴で挙げた置換基の例と同様のものが挙げられる。

【0030】

前記一般式(I)において、Yは、不飽和複素環基を表す。Yとしては、5員又は6員の不飽和複素環が好ましい。複素環に、脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例としては、N、O、及びSを挙げることができる。

前記不飽和複素環としては、例えば、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、チオフェン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ピリミジン環、ピリジン環、及びキノリン環等が好ましい。また、前記不飽和複素環基は、前記R¹～R⁴で挙げた置換基を有していてもよい。

【0031】

前記一般式(II)において、Xはカラー写真カプラーの残基を表す。前記カプ

ラーとしては、以下のカプラーが好ましい。

イエローカプラーとしては、米国特許 3, 933, 501 号、同 4, 022, 620 号、同 4, 326, 024 号、同 4, 401, 752 号、同 4, 248, 961 号、特公昭 58-10739 号、英国特許 1, 425, 020 号、同 1, 476, 760 号、米国特許 3, 973, 968 号、同 4, 314, 023 号、同 4, 511, 649 号、欧州特許 249, 473 A 号、同 502, 424 A 号の式 (I)、(II) で表されるカプラー、同 513, 496 A 号の式 (1)、(2) で表されるカプラー (特に 18 頁の Y-28)、同 568, 037 A 号のクレーム 1 の式 (I) で表されるカプラー、米国特許 5, 066, 576 号のカラム 1 の 45~55 行の一般式 (I) で表されるカプラー、特開平 4-274425 号の段落 0008 の一般式 (I) で表されるカプラー、欧州特許 498, 381 A 1 号の 40 頁のクレーム 1 に記載のカプラー (特に 18 頁の D-35)、同 447, 969 A 1 号の 4 頁の式 (Y) で表されるカプラー (特に、Y-1 (17 頁)、Y-54 (41 頁))、米国特許 4, 476, 219 号のカラム 7 の 36~58 行の式 (II) ~ (IV) で表されるカプラー (特に II-17, 19 (カラム 17)、II-24 (カラム 19)) 等が挙げられる。

【0032】

マゼンタカプラーとしては、米国特許 4, 310, 619 号、同 4, 351, 897 号、欧州特許 73, 636 号、米国特許 3, 061, 432 号、同 3, 725, 067 号、リサーチ・ディスクロージャー No. 24220 (1984 年 6 月)、同 No. 24230 (1984 年 6 月)、特開昭 60-33552 号、同 60-43659 号、同 61-72238 号、同 60-35730 号、同 55-118034 号、同 60-185951 号、米国特許 4, 500, 630 号、同 4, 540, 654 号、同 4, 556, 630 号、国際公開 WO88/04795 号、特開平 3-39737 号 (L-57 (11 頁右下)、L-68 (12 頁右下)、L-77 (13 頁右下)、欧州特許 456, 257 号の [A-4]-63 (134 頁)、[A-4]-73, -75 (139 頁)、同 486, 965 号の M-4, -6 (26 頁)、M-7 (27 頁)、同 571, 959 A 号の M-45 (19 頁)、特開平 5-204106 号の (M-1) (6 頁)、同 4-362

631号の段落0237のM-22等が挙げられる。

【0033】

シアンカプラーとしては、米国特許4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号、同4,296,200号、欧州特許73,636号、特開平4-204843号のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14~16頁)；特開平4-43345号のC-7,10(35頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42~43頁)；特開平6-67385号の請求項1の一般式(Ia)又は(Ib)で表されるカプラー等が挙げられる。

【0034】

その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁,30頁)、EP355,660A(4頁,5頁,45頁,47頁)記載のカプラーも有用である。

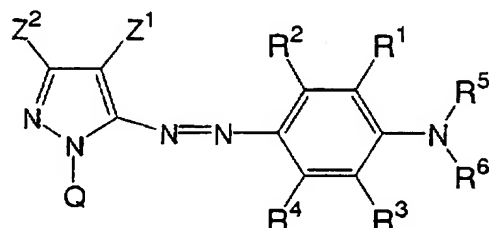
【0035】

前記一般式(I)で表される染料の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式(III)で表される染料が、特に好ましい。

【0036】

【化10】

一般式(III)



【0037】

前記一般式(III)において、Z¹は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z¹としては、 σ_p 値が0.30以上1.0以下の電子吸引性基が好ましい。好ましい具体的な置換基としては、後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、その中でも、炭素数2~12のアシル基、炭

素数 2～12 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～18 のアリールスルホニル基、炭素数 1～12 のカルバモイル基及び炭素数 1～12 のハロゲン化アルキル基がより好ましく、シアノ基、炭素数 1～12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～18 のアリールスルホニル基がさらに好ましく、シアノ基が特に好ましい。

【0038】

$R^1 \sim R^6$ は、前記一般式 (I) と同義である。

Z^2 は、水素原子、脂肪族基、又は芳香族基を表す。

Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。その中でも、Qとしては、5員環～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましく、芳香族基又は複素環基がより好ましい。前記5員環～8員環は、置換されていてもよく、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。前記非金属原子群としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が好ましい。

前記5員環～8員環としては、例えば、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、オキサン環、スルホラン環及びチアン環等が好適に挙げられ、これらの環がさらに置換基を有する場合、該置換基としては、前記 $R^1 \sim R^4$ で例示した基が好ましい。

なお、前記一般式 (III) で表される染料の好ましい構造としては、特願 2000-220649号に記載がある。

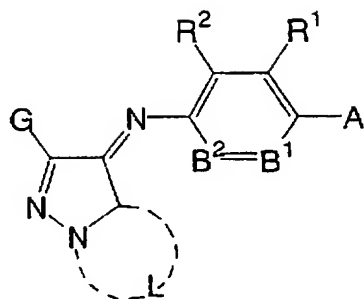
【0039】

前記一般式 (II) で表される染料の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式 (IV) で表される染料が、特に好ましい。

【0040】

【化 11】

一般式 (IV)



【0041】

前記一般式 (IV) において、G は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、アミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、又はスルホンアミド基を表す。

また R¹、R²、A、B¹ 及び B² は、前記一般式 (II) と同義であり、それらの好ましい範囲も、前記一般式 (II) と同様である。

L は、5 員又は 6 員の含窒素複素環を形成する原子群を表し、該含窒素複素環を形成する原子群は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、アミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、又はスルホンアミド基のうち、少なくとも 1 つで置換されていてもよく、さらに別の環と縮合環を形成してもよい。

【0042】

前記一般式 (IV) で表される染料において、A としては、-NR⁵R⁶ が好ましく、L としては、5 員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、5 員の含窒素複素環としては、例えば、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が好ましい。

【0043】

前記一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される染料の内、マゼンタ染料の例示

化合物としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 (M-1 ~ M70) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】

本発明に使用可能な化合物は、前記例示化合物の他、特願平 11-36518 号、同 11-365190 号、特願 2000-220649 号に記載されているが、これらに限定されるものではない。

【0045】

本発明の式 (III) で表される色素は、例えば、特願 2000-220649 号、特開昭 55-161856 号公報に記載された方法を参考にして合成することができる。

本発明の式 (IV) で表される色素は、例えば、特開平 4-126772 号、特公平 7-94180 号公報及び特願 2000-78491 号に記載された方法を参考にして合成することができる。

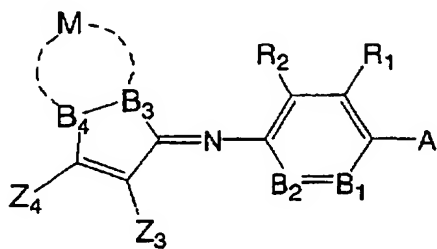
【0046】

前記一般式 (II) で表される染料のうち、シアン染料としては、下記一般式 (V) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料が、特に好ましい。

【0047】

【化 12】

一般式 (V)



【0048】

前記一般式 (V) において、A、R¹、R²、B¹及びB²は、前記一般式 (II) と同義であり、それらの好ましい範囲も、前記一般式 (II) と同様である。

Z³及びZ⁴は、各々独立に、前記一般式 (IV) におけるGと同義である。Z³

及び Z^4 は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

Mは、前記一般式(V)の5員環に縮合した1, 2, 4-トリアゾール環を形成できる原子団であって、縮合部における2つの原子 B^3 及び B^4 のいずれか一方は窒素原子であり、他方は炭素原子である。

【0049】

さらに、前記一般式(V)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料の中でも、 Z^3 が、ハメット置換基定数 σ_p 値0.30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープなのでより好ましく、ハメット置換基定数 σ_p 値0.45以上の電子吸引性基であるものはさらに好ましく、ハメット置換基定数 σ_p 値0.60以上の電子吸引性基であるものは特に好ましい。

そして、 Z^3 及び Z^4 のハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.70以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、最も好ましい。

【0050】

なお、前記一般式(V)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料は、置換基を変更することによりマゼンタ染料として用いることもできるが、シアン染料として用いるのが好ましい。

【0051】

ここで、本明細書で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。

ハメット則とは、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるため、1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。

ハメット則に求められた置換基定数には、 σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や、「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

【0052】

なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり

、説明したりするが、これは上記成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であっても、ハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。

また、本発明の前記一般式 (I) ～前記一般式 (V) の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。従って、本発明においては、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0053】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル基）等が挙げられる。

【0054】

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、前記に加え、アシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、*n*-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）等が挙げられる。

【0055】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N,N*-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ_p 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、及び複素環（例えば、2

ーベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)等が挙げられる。

【0056】

σp 値が0.20以上の電子吸引性基としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0057】

本発明におけるピロトリアゾールアゾメチン染料の内、シアン染料の例示化合物としては、特願2002-10361号に記載の化合物(C-1~C-9)が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0058】

本発明に使用可能な染料としては、さらに特願平11-365188号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0059】

本発明の油溶性染料として使用するイエロー色素としては、下記一般式(Y-I)で表される化合物(染料)が好ましい。

【0060】

【化13】



【0061】

前記一般式(Y-I)において、A及びBは各々独立に、置換されていてもよい複素環基を表す。前記複素環としては、5員環又は6員環から構成された複素環が好ましく、単環構造であっても、2つ以上の環が縮合した多環構造であってもよく、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましい。

【0062】

前記一般式(Y-I)において、Aで表される複素環としては、5-ピラズロン、ピラゾール、オキサズロン、イソオキサズロン、バルビツール酸、ピリドン、

ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラゾロピリドン、メルドラム酸及びこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。その中でも、5-ピラズロン、5-アミノピラズール、ピリドン、ピラズロアズール類が好ましく、5-アミノピラズール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラズロトリアズールが特に好ましい。

【0063】

前記一般式 (Y-I) において、Bで表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナズリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラズール、イミダズール、ベンゾイミダズール、トリアズール、オキサズール、イソオキサズール、ベンゾオキサズール、チアズール、ベンゾチアズール、イソチアズール、ベンゾイソチアズール、チアジアズール、ベンゾイソオキサズール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダズリジン、チアズリンなどが好適に挙げられる。その中でも、ピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラズール、イミダズール、ベンゾイミダズール、トリアズール、オキサズール、イソオキサズール、ベンゾオキサズール、チアズール、ベンゾチアズール、イソチアズール、ベンゾイソチアズール、チアジアズール、ベンゾイソオキサズールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラズール、チアズール、ベンゾオキサズール、ベンゾイソオキサズール、イソチアズール、イミダズール、ベンゾチアズール、チアジアズールがより好ましく、ピラズール、ベンゾチアズール、ベンゾオキサズール、イミダズール、1, 2, 4-チアジアズール、1, 3, 4-チアジアズールが特に好ましい。

【0064】

前記A及びBに置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基、アシ

ルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

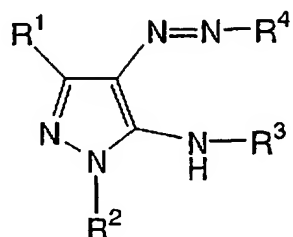
【0065】

前記一般式 (Y-I) で表される染料の中でも、下記一般式 (Y-II)、(Y-III)、及び (Y-IV) で表される染料がより好ましい。

【0066】

【化14】

一般式 (Y-II)



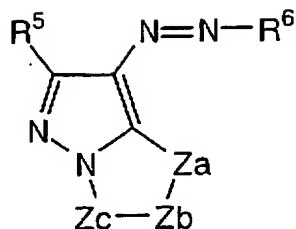
【0067】

前記一般式 (Y-II) において、 R^1 及び R^3 は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基又はイオン性親水性基を表す。 R^2 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基又は複素環基を表す。 R^4 は複素環基を表す。

【0068】

【化15】

一般式 (Y-III)



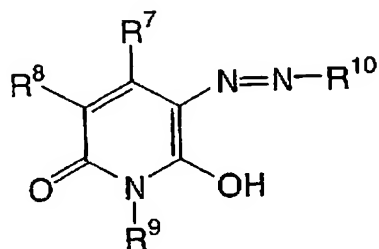
【0069】

前記一般式 (Y-III) において、 R^5 は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基又はイオン性親水性基を表す。 Za は $-N=$ 、 $-NH-$ 、又は $C(R^{11})=$ を表し、 Zb 及び Zc は各々独立して、 $-N=$ 、又は $C(R^{11})=$ を表し、前記 R^{11} は、水素原子又は非金属置換基を表す。 R^6 は複素環基を表す。

【0070】

【化16】

一般式 (Y-IV)



【0071】

前記一般式 (Y-IV) において、 R^7 及び R^9 は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、又はイオン性親水性基を表す。 R^8 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基

、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、又はイオン性親水性基を表す。R¹⁰は複素環基を表す。

【0072】

前記一般式 (Y-II)、(Y-III)、及び (Y-IV) における R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表す置換基について以下に詳述する。

【0073】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基及び無置換のアルキル基が含まれる。

前記アルキル基としては、炭素原子数が1～20のアルキル基が好ましく、前記置換基の例としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が挙げられる。

前記アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、及び4-スルホブチルが好適に挙げられる。

【0074】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基及び無置換のシクロアルキル基が含まれる。

前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましく、前記置換基の例としては、イオン性親水性基が挙げられる。

前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシルが好適に挙げられる。

【0075】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基及び無置換のアラルキル基が含まれる。

前記アラルキル基としては、炭素原子数が7～20のアラルキル基が好ましく、前記置換基の例にはイオン性親水性基が挙げられる。

前記アラルキル基としては、ベンジル、及び2-フェネチルが好適に挙げられる。

【0076】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、及びR⁹が表すアリール基には、置換基を有するアリール基及び無置換のアリール基が含まれる。

前記アリール基としては、炭素原子数が6～20のアリール基が好ましく、前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、及びイオン性親水性基が挙げられる。

前記アリール基の例としては、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、及びm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが好適に挙げられる。

【0077】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基及び無置換のアルキルチオ基が含まれる。

前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～20のアルキルチオ基が好ましく、前記置換基の例にはイオン性親水性基が挙げられる。

前記アルキルチオ基としては、メチルチオ及びエチルチオが好適に挙げられる。

【0078】

R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸及びR⁹が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基及び無置換のアリールチオ基が含まれる。

前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6～20のアリールチオ基が好ましく、前記置換基の例としては、アルキル基、及びイオン性親水性基が挙げられる。

前記アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基及びp-トリルチオが好適に挙げられる。

【0079】

R²で表される複素環基は、5員又は6員の複素環が好ましく、それらはさらに縮環していてもよい。複素環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄

原子、酸素原子が好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。前記複素環はさらに置換されていてもよく、該置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが好適に挙げられる。好ましい複素環としては、6員の含窒素芳香族複素環が挙げられ、その中でも、トリアジン、ピリミジン、フタラジンが特に好ましい。

【0080】

R⁸が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子が好適に挙げられる。

R¹、R³、R⁵、及びR⁸が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。

前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましく、前記置換基の例としては、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ、及び3-カルボキシプロポキシが好適に挙げられる。

【0081】

R⁸が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。

前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましく、前記置換基の例には、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。

前記アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ、p-メトキシフェノキシ及びo-メトキシフェノキシが好適に挙げられる。

R⁸が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基及び無置換のアシルアミノ基が含まれる。

前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましく、前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アシルアミノ基としては、例えば、アセトアミド、プロピオンアミド、ベ

ンズアミド及び3、5-ジスルホベンズアミドが好適に挙げられる。

【0082】

R⁸が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基及び無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。

前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。

前記スルホニルアミノ基としては、例えば、メチルスルホニルアミノ、及びエチルスルホニルアミノが好適に挙げられる。

【0083】

R⁸が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。

前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましく、前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、エトキシカルボニルアミノが好適に挙げられる。

【0084】

R⁸が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。

前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましく、

前記置換基の例としては、アルキル基及びアリール基が含まれる。

前記ウレイド基としては、例えば、3-メチルウレイド、3、3-ジメチルウレイド及び3-フェニルウレイドが好適に挙げられる。

【0085】

R⁷、R⁸、R⁹が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。

前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましく、前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル及びエト

キシカルボニルが好適に挙げられる。

【 0 0 8 6 】

R²、R⁷、R⁸、及びR⁹が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。

前記カルバモイル基としては、例えば、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が好適に挙げられる。

R⁸が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。

前記スルファモイル基としては、例えば、ジメチルスルファモイル基及びジー(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が好適に挙げられる。

【 0 0 8 7 】

R⁸が表すスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル及びフェニルスルホニルが好適に挙げられる。

R²、R⁸が表すアシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましく、前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。

前記アシル基としては、アセチル及びベンゾイルが好適に挙げられる。

【 0 0 8 8 】

R⁸が表すアミノ基には、置換基を有するアミノ基及び無置換のアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基、複素環基が含まれる。

前記アミノ基としては、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ及び2-クロロアニリノが好適に挙げられる。

【 0 0 8 9 】

R⁴、R⁶、R¹⁰で表される複素環基は、前記一般式(Y-I)のBで表される置換されていてもよい複素環基と同じであり、好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も前記と同様である。

置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1～12のアルキル基、ア

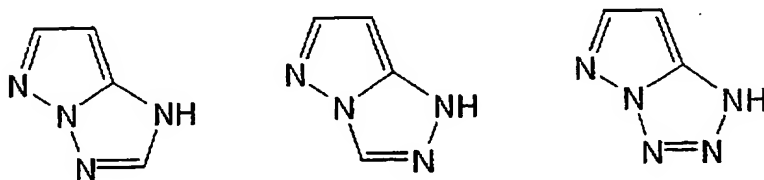
リール基、アルキル又はアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、及びアシルアミノ基等が挙げられ、前記アルキル基及びアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。

【0090】

前記一般式 (Y-III) において、Z^aは-N=、-NH-、又はC(R¹¹)=を表す。Z^b及びZ^cは、各々独立して、-N=又はC(R¹¹)=を表す。R¹¹は、水素原子又は非金属置換基を表す。R¹¹が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又はイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R¹が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式 (Y-III) に含まれる2つの5員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

【0091】

【化17】



【0092】

上記で説明した各置換基が、さらに置換基を有していてもよい場合の置換基の例としては、前記一般式 (Y-I) の複素環A及びBに置換してもよい置換基を挙げることができる。

【0093】

前記一般式 (Y-I) で表される染料の具体例としては、特願2002-10361号に記載の化合物 (Y-101~Y-155) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、特開平2-24191号、特開2001-279145号公報を参考にして合成できる。

【0094】

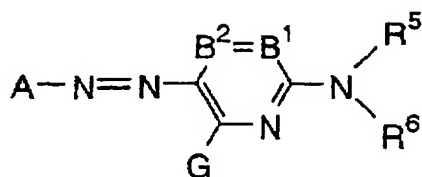
更に、本発明の油溶性染料として好適に使用される油溶性色素としては、下記

一般式 (M-I) で表される化合物 (以下、「アゾ染料」と称する場合がある。) が好ましい。以下に、本発明の一般式 (M-I) で表される化合物について説明する。

【0095】

【化18】

一般式 (M-I)



【0096】

前記一般式 (M-I) において、A は、5 員複素環ジアゾ成分 (A-NH₂) の残基を表す。

B¹ 及び B² は、B¹ が =CR¹- を表し B² が -CR²= を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が =CR¹- 又は -CR²= を表す。

R⁵, R⁶ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。

G, R¹, R² は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルアリールスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスル

ホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。

また、 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。

【0097】

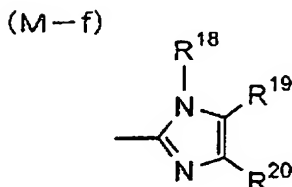
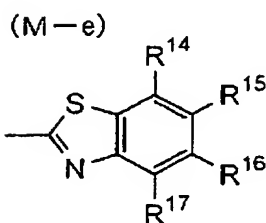
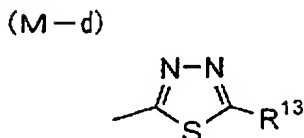
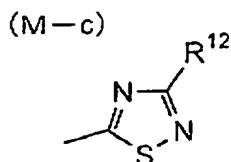
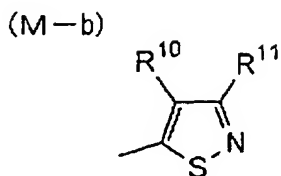
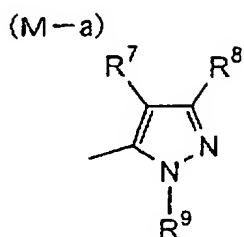
本発明の前記一般式(M-I)で表される化合物について詳細に説明する。

前記一般式(M-I)において、Aは、5員複素環ジアゾ成分($A-NH_2$)の残基を表す。該5員複素環のヘテロ原子の例としては、N、O、及びSを挙げることができる。好しくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。

Aの好ましい複素環の例としては、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は、更に置換基を有していてもよい。中でも、下記一般式(M-a)から(M-f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0098】

【化19】



【0099】

前記一般式 (M-a) ~ (M-f) の $R^7 \sim R^{20}$ は、後に説明する置換基 G、 R^1 及び R^2 と同じ置換基を表す。

前記一般式 (M-a) ~ (M-f) のうち、好ましいのは一般式 (M-a) 及び (M-b) で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式 (M-a) で表されるピラゾール環である。

B^1 及び B^2 は、 B^1 が $=CR^1-$ を表し B^2 が $-CR^2=$ を表すか、あるいは、いずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ 又は $-CR^2=$ を表すが、 B^1 が $=CR^1-$ を表し B^2 が $-CR^2=$ を表すものがより好ましい。

R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。 R^5 及び R^6 で表される好ましい置換基には、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは、水素原

子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、又は複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし、 R^5 、 R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0100】

G、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基若しくはアリール基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0101】

Gで表される好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基、アリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基若しくはアリール基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、又はアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0102】

R¹及びR²で表される好ましい置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基及びシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。

R¹とR⁵、又は、R⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成してもよい。

A、R¹、R²、R⁵、R⁶、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、前記G、R¹、R²で挙げた置換基を挙げることができる。

【0103】

以下、G、R¹及びR²で表される置換基について詳しく説明する。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、及び置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分はフェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリル基を挙げることができる。

【0104】

本明細書において、芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6～16がさらに好ましい。

芳香族基の例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基及びm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基が含まれる。

複素環基には、置換基を有する複素環基及び無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環、又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環基と

しては、5員又は6員環の複素環基が好ましい。置換基の例としては、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、及びイオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例としては、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、及び2-フリル基が含まれる。

【0105】

前記アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の例としては、各々、メタンスルホニル基及びフェニルスルホニル基を挙げることができる。

前記アルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基の例としては、各々、メタンスルフィニル基及びフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0106】

前記アシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例としては、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

【0107】

前記アミノ基には、アルキル基、アリール基、及び複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基、及び複素環基は、さらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が挙げられる。

前記アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基及び2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0108】

前記アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例としては、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0109】

前記アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例としては、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基及びo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0110】

前記アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例としては、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ及び3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0111】

前記ウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基及びアリール基が含まれる。ウレイド基の例としては、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0112】

前記スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例としては、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0113】

前記アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例としては、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0114】

前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の例としては、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、及び3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0115】

前記カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例としては、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0116】

前記スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例としては、ジメチルスルファモイル基及びジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0117】

前記アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基として

は、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

【0118】

前記アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例としては、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0119】

前記カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例としては、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0120】

前記アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例としては、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0121】

前記アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例としては、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0122】

前記アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と、無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含

まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1～12のものが好ましい。置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例としては、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

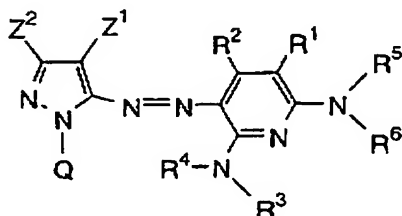
【0123】

本発明において、特に好ましいアゾ染料は、下記一般式(M-II)で表される化合物である。

【0124】

【化20】

一般式 (M-I)



【0125】

前記一般式 (M-II) において、 Z^1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基を表す。 Z^1 は σ_p 値が0.30～1.0の電子求引性基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子求引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2～12のアシル基、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数1～12のカルバモイル基及び炭素数1～12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0126】

R^1 、 R^2 、 R^5 、及び R^6 は、前記一般式 (M-I) の場合と同義である。

R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基

、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。その中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が、特に好ましい。

Z^2 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。

Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。その中でも、Qは5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。この5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも、特に、芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子及び炭素原子が挙げられる。5～8員環の具体例としては、例えば、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環、及びチアン環等が挙げらる。

【0127】

前記一般式(M-II)で説明した各基は、更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、前記一般式(M-I)で説明した置換基、G、 R^1 及び R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0128】

ここで、置換基 Z^1 に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。

ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook

「*Journal of Chemistry*」第12版、1979年 (McGraw-Hill) や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年 (南光堂) に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合に、その範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式 (M-I) 及び (M-II) の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0129】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子求引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基〔例えば、メタンスルホニル基、アリールスルホニル基 (例えば、ベンゼンスルホニル基) を例として挙げることができる。

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子求引性基としては、上記に加えアシル基 (例えば、アセチル基)、アルコキシカルボニル基 (例えば、ドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基 (例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル基)、アルキルスルフィニル基 (例えば、*n*-プロピルスルフィニル基)、アリールスルフィニル基 (例えば、フェニルスルフィニル基)、スルファモイル基 (例えば、*N*-エチルスルファモイル基、*N,N*-ジメチルスルファモイル基)、ハロゲン化アルキル基 (例えば、トリフロロメチル基) を挙げることができる。

【0130】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子求引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ基)、カルバモイル基 (例えば、*N*-エチルカルバモイル基、*N,N*-ジブチルカルバモイル基)、ハロゲン化アルコキシ基 (例えば、トリフロロメチルオキシ基)、ハロゲン化アリールオキシ基 (例えば、ペンタフロロフェニルオキシ基)、スルホニルオキシ基 (例えば、メチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基 (例えば、ジフロロメチル

チオ基)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子求引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル基、ペンタクロロフェニル基)、及び複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル基)を挙げることができる。

σ_p 値が0.20以上の電子求引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0131】

前記一般式(M-I)で表される化合物として、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

(イ) R^5 及び R^6 は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 及び R^6 が共に水素原子であることはない。

(ロ) Gは、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アミド基である。

(ハ) Aは、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

(ニ) B^1 及び B^2 は、各々 $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ であり、そしてこれら R^1 、 R^2 は、各々、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基である。

【0132】

なお、一般式(M-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0133】

前記一般式 (M-I) で表される染料の具体例としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 (a-1 ~ a-27、b-1 ~ b-6、c-1 ~ c-3、d-1 ~ d-4、e-1 ~ e-4) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

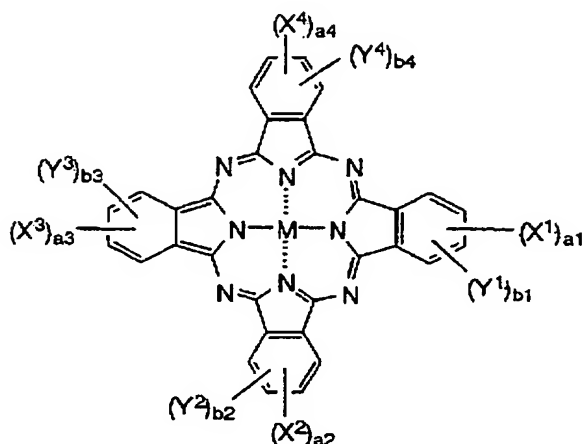
【0134】

本発明における油溶性色素としては、下記一般式 (C-I) で表される化合物 (以下、「フタロシアニン染料」と称する場合がある) を用いることが好ましい。以下に、一般式 (C-I) で表される化合物について説明する。

【0135】

【化 21】

一般式 (C-I)



【0136】

前記一般式 (C-I) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $-SO-Z^1$ 、 $-SO_2-Z^1$ 、又は $-SO_2NR^{21}R^{22}$ を表す。

【0137】

Z^1 は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換ア

リール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0138】

R²¹及びR²²は各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。ただしR²¹及びR²²の両方が水素原子であることはない。

【0139】

R²¹、R²²及びZ¹が表す、置換又は無置換のアルキル基は、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0140】

R²¹、R²²及びZ¹が表す、置換基を有するシクロアルキル基又は無置換のシクロアルキル基は、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0141】

R²¹、R²²及びZ¹が表す、置換基を有するアルケニル基又は無置換のアルケニル基は、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0142】

R²¹、R²²及びZ¹が表す、置換基を有するアラルキル基又は無置換のアラル

キル基は、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0143】

R²¹、R²²及びZ¹が表すアリール基の置換基としては、後述のZ¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が挙げられ、中でもヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が更に好ましい。

【0144】

R²¹、R²²及びZ¹が表すヘテロ環基としては、5員又は6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であってもよい。

以下に、R²¹、R²²及びZ¹で表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。

ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチア

ゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。この中でも、芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。これらは置換基を有していてもよい。

【0145】

Y¹、Y²、Y³及びY⁴は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、又はスルホ基を表し、各々は、さらに置換基を有していてもよい。

【0146】

これらの中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0147】

Z¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³及びY⁴が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0148】

ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～30の直鎖又は分

岐鎖アルキル基、炭素数7～30のアラルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30の直鎖又は分岐鎖アルキニル基、炭素数3～30の直鎖又は分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～30の直鎖又は分岐鎖シクロアルケニル基で、詳しくは（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブタンアミド）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N*, *N*-ジブチルウレイド）、スルファモイルアミノ基（例えば、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイルアミノ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）、アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド）、カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイル、*N*-フェニルスルファモイル）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカル

ボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、及び4級アンモニウム基)等が挙げられる。

【0149】

$a^1 \sim a^4$ 、 $b^1 \sim b^4$ は、各々、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ の置換基数を表し、 $a^1 \sim a^4$ は各々独立に0~4の整数を表し、 $b^1 \sim b^4$ は各々独立に0~4の整数を表す。ただし、 $a^1 \sim a^4$ の総和は2以上である。ここで、 $a^1 \sim a^4$ 及び $b^1 \sim b^4$ が2以上の整数を表すとき、複数の $X^1 \sim X^4$ 及び $Y^1 \sim Y^4$ は各々同一でも異なってもよい。

【0150】

a^1 、 b^1 は、 $a^1 + b^1 = 4$ の関係を満たす各々独立の0~4の整数を表し、特に好ましいのは、 a^1 が1又は2を表し、 b^1 が3又は2を表す組み合わせであり、その中でも a^1 が1を表し、 b^1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0151】

a^2 、 b^2 は、 $a^2 + b^2 = 4$ の関係を満たす各々独立の0~4の整数を表し、特に好ましいのは、 a^2 が1又は2を表し、 b^2 が3又は2を表す組み合わせであり

、その中でも a^2 が 1 を表し、 b^2 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0152】

a^3 、 b^3 は、 $a^3 + b^3 = 4$ の関係を満たす各々独立の 0～4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a^3 が 1 又は 2 を表し、 b^3 が 3 又は 2 を表す組み合わせであり、その中でも a^3 が 1 を表し、 b^3 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0153】

a^4 、 b^4 は、 $a^4 + b^4 = 4$ の関係を満たす各々独立の 0～4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a^4 が 1 又は 2 を表し、 b^4 が 3 又は 2 を表す組み合わせであり、その中でも a^4 が 1 を表し、 b^4 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0154】

M は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表す。

M として好ましいものは、水素原子、金属原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO 等が挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂ 等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl 等が挙げられる。これらの中でも特に、Cu、Ni、Zn、Al 等が好ましく、Cu が最も好ましい。

【0155】

また、L (2 価の連結基) を介して Pc (フタロシアニン環) が 2 量体 (例えば、Pc-M-L-M-Pc) 又は 3 量体を形成してもよく、その場合の M は、各々、同一であっても異なるものであってもよい。

【0156】

L で表される 2 価の連結基は、オキシ基 (—O—)、チオ基 (—S—)、カルボニル基 (—CO—)、スルホニル基 (—SO₂—)、イミノ基 (—NH—)、又はメチレン基 (—CH₂—) が好ましい。

【0157】

前記一般式 (C-I) で表される化合物として、特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

【0158】

$X^1 \sim X^4$ としては、各々独立に、 $-SO_2-Z^1$ 又は $-SO_2NR^{21}R^{22}$ が特に好ましい。

【0159】

Z^1 は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0160】

R^{21} 及び R^{22} は各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0161】

$Y^1 \sim Y^4$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0162】

$a^1 \sim a^4$ は、各々独立に、1又は2であることが好ましく、特に1であることが好ましい。 $b^1 \sim b^4$ は、各々独立に、3又は2であることが好ましく、特に3であることが好ましい。

【0163】

Mは、水素原子、金属元素又はその酸化物、水酸化物若しくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

【0164】

前記一般式 (C-I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

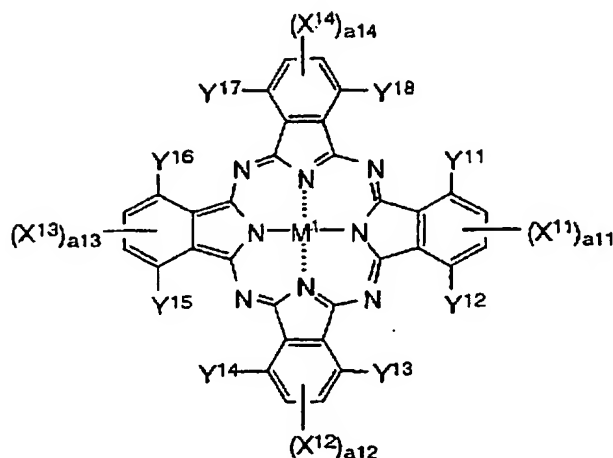
【0165】

前記一般式 (C-I) で表される化合物の中でも、下記一般式 (C-II) で表される構造の化合物がより好ましい。

【0166】

【化 2 2】

一般式 C-II



【0167】

前記一般式 (C-II) において、X¹¹～X¹⁴、Y¹¹～Y¹⁸は、前記一般式 (C-I) 中の X¹～X⁴、Y¹～Y⁴と各々同義であり、好ましい例も同様である。また、M¹は、前記一般式 (C-I) 中の M と同義であり、好ましい例も同様である。

【0168】

具体的には、前記一般式 (C-II) 中、X¹¹、X¹²、X¹³及びX¹⁴は、各々独立に、-SO-Z¹¹、-SO₂-Z¹¹、又は-SO₂NR²³R²⁴を表す。

Z¹¹は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアル

キル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。

R^{23} は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、 R^{24} は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。

Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 及び Y^{18} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、又はスルホ基を表し、各々の基は、さらに置換基を有していてもよい。

$a^{11} \sim a^{14}$ は各々 $X^{11} \sim X^{14}$ の置換基数を表し、各々独立に、0～2の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。なお、 $a^{11} \sim a^{14}$ が2を表すとき、2つの $X^{11} \sim X^{14}$ は各々同一でも異なってもよい。

M^1 は水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物である。

【0169】

前記一般式(C-II)中、好ましくは $a^{11} \sim a^{14}$ は、 $4 \leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 8$ の範囲である各々独立の1又は2の整数を表し、特に好ましいのは、4

$\leq a^{11} + a^{12} + a^{13} + a^{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは、 $a^{11} = a^{12} = a^{13} = a^{14} = 1$ のときである。

【0170】

一般式 (C-II) で表される化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0171】

$X^{11} \sim X^{14}$ としては、各々独立に $-\text{SO}_2-\text{Z}^{11}$ 又は $-\text{SO}_2\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ が特に好ましい。

【0172】

Z^{11} は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0173】

R^{23} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0174】

R^{24} は、各々独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0175】

$\text{Y}^{11} \sim \text{Y}^{18}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0176】

$a^{11} \sim a^{14}$ は、各々独立に、1 又は 2 であることが好ましく、特に全てが 1 であることが好ましい。

【0177】

M¹は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表し、特に、Cu、Ni、Zn、Alが好ましく、中でもCuが最も好ましい。

【0178】

前記一般式 (C-II) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0179】

前記一般式 (C-I) で表される化合物は、その合成法によって不可避免的に置換基 R_n (n = 1 ~ 4) 及び Y_q (q = 1 ~ 4) の導入位置及び導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、これら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明は、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。

【0180】

本発明においては、前記一般式 (C-I) 及び (C-II) で表される化合物であるフタロシアニン系色素類縁体混合物を、置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0181】

(1) β-位置換型: (2 及び/又は 3 位、6 及び/又は 7 位、10 及び/又は 11 位、14 及び/又は 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0182】

(2) α-位置換型: (1 及び/又は 4 位、5 及び/又は 8 位、9 及び/又は 12 位、13 及び/又は 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0183】

(3) α, β-位混合置換型: (1 ~ 16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0184】

本明細書中において、構造が異なる（特に、置換位置）フタロシアニン系染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α ， β -位混合置換型を使用する。

【0185】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井－小林共著、（株）アイピーシー発行「フタロシアニン－化学と機能－」（P. 1～62）、C. C. Leznoff－A. B. P. Lever 共著、VCH発行‘Phthalocyanines－Properties and Applications’（P. 1～54）等に記載、引用若しくはこれらに類似の方法を組み合わせで合成することができる。

【0186】

本発明の一般式（C－I）で表される化合物は、WO00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号の各公報などに記載されているように、例えば、無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、ヘテロ環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α ， β -位混合置換型混合物として得られる。

【0187】

前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を多くフタロシアニン核に導入すると、酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑

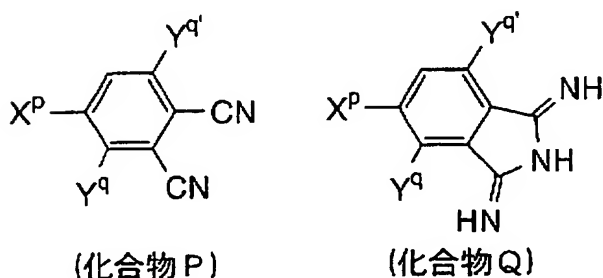
えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0188】

それに対して、本発明の一般式 (C-II) で表される化合物は、例えば、下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) 及び／又はジイミノイソインドリン誘導体 (化合物 Q) を下記一般式 (C-III) で表される金属誘導体と反応させて得られる化合物から誘導できる。

【0189】

【化23】

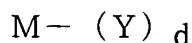


【0190】

化合物 P、Q 中、p は、11～14 を表し、q 及び q' は、各々独立に、11～18 を表す。

【0191】

一般式 (C-III)



前記一般式 (C-III) において、M は、前記一般式 (C-I) 及び (C-II) で表される化合物における M と同義であり、Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの 1 価又は 2 価の配位子を表し、d は 1～4 の整数を表す。

【0192】

即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に、本発明のように酸化電位を高くするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記合成法は一般式 (C-I) で表される化合物の合成法と比較して極めて優れている。

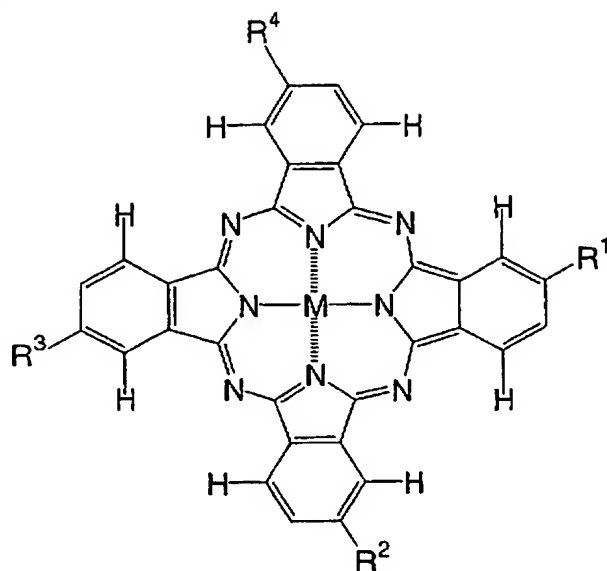
【 0 1 9 3 】

かくして得られる前記一般式 (C-II) で表される化合物は、通常、XPの各置換位置における異性体である下記一般式 (C-II-1) ~ (C-II-4) で表される化合物の混合物、即ち β -位置換型 (2 及び又は 3 位、6 及び又は 7 位、10 及び又は 11 位、14 及び又は 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料) となっている。

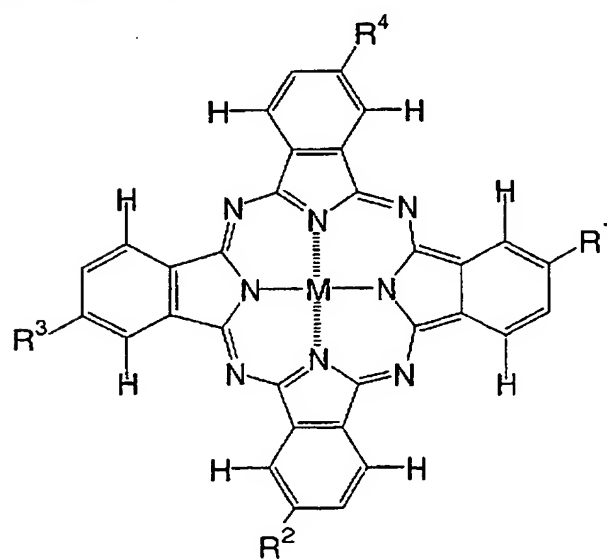
【 0 1 9 4 】

【化 2 4】

一般式 (C-11-1)



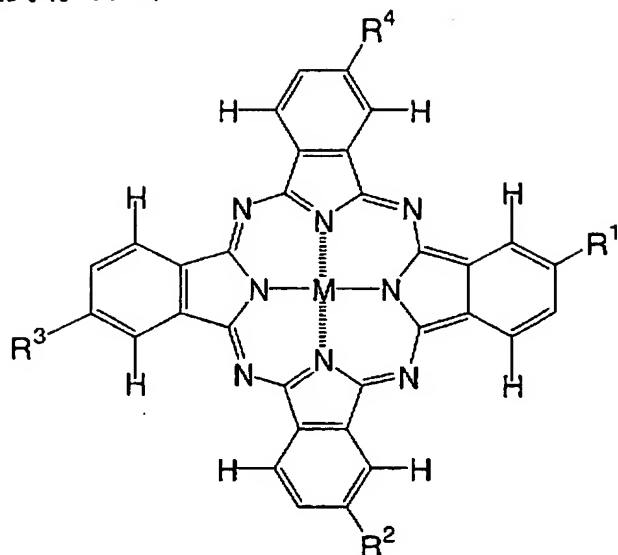
一般式 (C-11-2)



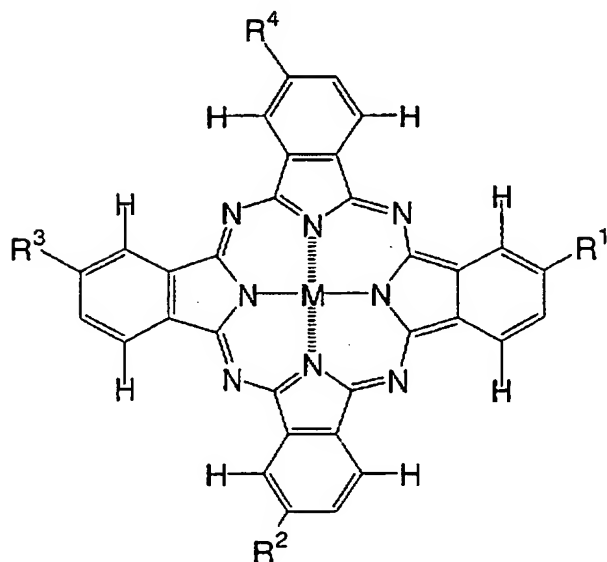
【0195】

【化 25】

一般式 (C-11-3)



一般式 (C-11-4)



【0196】

前記一般式 (C-II-1) ~ (C-II-4) において、 $R^1 \sim R^4$ は、前記一般式 (C-II) における (X11) a11 ~ (X14) a14 と同義である。

【0197】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出されている。

中でも α 、 β 一位混合置換型よりは β 一位置換型の方が、色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にある。

【0198】

前記一般式 (C-I) 又は (C-II) で表される染料の具体例としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 (C-101~C-120) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0199】

前記一般式 (C-I) で表される化合物は、前述した特許に従えば合成することが可能である。また、一般式 (C-II) で表される化合物は、特願 2000-24352 号、同 2000-47013 号、同 2000-57063 号、同 2000-96610 号の各明細書に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0200】

本発明に使用される油溶性色素のインク組成物における含有量としては、インク組成物に対して 0.05~50 質量%が好ましく、0.1~10 質量%がより好ましい。

【0201】

(疎水性ポリマー)

次に、本発明に用いられる疎水性ポリマーについて説明する。

本発明の着色微粒子分散物及びインク組成物に含まれる疎水性ポリマーは、ガラス転移温度 (T_g) が 40℃以上の疎水性ポリマーであり、水分の吸収ないし吸着が殆ど無い若しくは低い高分子化合物が用いられ、天然高分子でも合成高分子でもよく、透明性又は半透明性で無色の高分子化合物が好ましい。該疎水性ポリマーの構造としては、重縮合で得られるポリマーでも、ビニル重合から得られるポリマーでも、或いは高分子反応で得られるポリマーでもよい。

【0202】

本発明に用いられる上記疎水性ポリマーとしては、下記に具体例として示したモノマー群から選ばれる任意のモノマーの単独重合体を用いてよく、任意のモノ

マーを自由に組み合わせた共重合体を用いてもよい。

また、使用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合法で重合可能なものであれば、任意のものが使用可能である。

【0203】

また、上記重縮合で得られるポリマーとしては、ポリエステル系ポリマーが好ましく、例えば、多価カルボン酸類と多価アルコール類から構成され、単独あるいは二種類以上のモノマーを組み合わせて縮合重合させた樹脂等が挙げられる。

【0204】

上記多価カルボン酸類としては、特に限定されるものではないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタルレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等で示される芳香族多価カルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、これらは金属塩、アンモニウム塩等としても使用できる。

【0205】

上記多価アルコール類としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタ

ノール、スピログリコール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール、ビスフェノールA、ラクトン系ポリエステル、ポリオール類等で示される脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等が挙げられる。

また、前記多価カルボン酸類と上記多価アルコール類との単独、あるいは二種類以上組み合わせて重合させたポリエステル樹脂は、通常知られている末端封止可能な化合物を用いて、高分子鎖の末端の極性基を封止したものを使用することもできる。

【0206】

前記ビニルモノマーから得られるポリマーとしては、下記に具体例として示したモノマー群から選ばれる任意のモノマーの単独重合体でもよく、任意の複数のモノマーを自由に組み合わせた共重合体でもよい。

使用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合法で重合可能なものであれば、任意のものが使用可能である。

以下に、ビニルモノマーの具体例を挙げるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0207】

上記ビニルモノマー群としては、例えば、オレフィン類、 α , β -不飽和カルボン酸及びその塩類、 α , β -不飽和カルボン酸の誘導体、 α , β -不飽和カルボン酸のアミド類、スチレン類及びその誘導体、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、その他の重合性単量体などが挙げられる。

【0208】

上記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、ブタジエン、ペンタジエン、イソプレン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,2,5-トリビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0209】

上記 α , β -不飽和カルボン酸及びその塩類としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなどが挙げられる。

【0210】

上記 α , β -不飽和カルボン酸の誘導体としては、アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -ドデシルアクリレート等）、置換アルキルアクリレート（例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、アリルアクリレート等）、アルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 n -ドデシルメタクリレート等）、置換アルキルメタクリレート [例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、 ω -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数=2~100のもの）、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数=2~100のもの）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数=2~100のもの）、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート等]、不飽和ジカルボン酸の誘導体（例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等）、多官能エステル類（例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1

、2, 4-シクロヘキサンテトラメタクリレート等) などが挙げられる。

【0211】

上記 α , β -不飽和カルボン酸のアミド類としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-tertブチルアクリルアミド、N-tertオクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジンなどが挙げられる。

【0212】

上記スチレン及びその誘導体としては、スチレン、ビニルトルエン、p-tertブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなどが挙げられる。

【0213】

上記ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

前記ビニルエステル類としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニルなどが挙げられる。

その他の重合性単量体としては、N-ビニルピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリン、ジビニルスルホンなどが挙げられる。

【0214】

以上のモノマーを組み合わせた共重合により合成される、本発明の疎水性ポリマーの中でも、主成分がアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、ビニルエステル、ビニルエーテル、オレ

フィン等の単独重合体、又は共重合体からなるものが好ましく選択される。

【0215】

本発明の着色微粒子分散物及びインク組成物に含まれる疎水性ポリマーとしては、温度 25℃で相対湿度 60%RHにおける平衡含水率が3%以下である疎水性ポリマーが好ましい。疎水性ポリマーの上記平衡含水率が3%以下であると、該疎水性ポリマーを含む着色微粒子分散物を含有するインク組成物が、環境湿度の多寡に影響されることが少なく物性及び耐性の湿度依存性が改善され好ましい。該平衡含水率が3%を超えると、湿度による影響が無視できない程度に大きくなることがある。本発明の疎水性ポリマーの上記平衡含水率は、更に2質量%以下であることがより好ましく、特に1.5質量%以下であるのが最も好ましい。

【0216】

本明細書において、上記の「温度 25℃湿度 60%RHにおける平衡含水率（質量%）」とは、温度 25℃相対湿度 60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量 W_1 と、同温度で絶乾状態にあるポリマーの質量 W_0 を求めて、下記の式により算出することができる。

$$\text{平衡含水率 (25℃60\%RH)} = \{ (W_1 - W_0) / W_0 \} \times 100$$

上記の平衡含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座14、高分子材料試験法」（高分子学会編、地人書館）を参照することができる。

【0217】

本発明の着色微粒子分散物及びインク組成物に含まれる疎水性ポリマーは、インクジェット記録におけるノズル詰まりを無くし、インク吐出性を良化し向上させる為に、40℃以上のガラス転移温度（ T_g ）を有するものである。該ガラス転移温度（ T_g ）としては45℃以上の疎水性ポリマーがより好ましく、特に T_g が50℃以上の疎水性ポリマーが最も好ましい。該ガラス転移温度（ T_g ）の上限には特に制限はないが、通常のインクジェット記録用インクでは180℃程度で十分である。

【0218】

尚、本明細書において共重合体の場合のガラス転移温度（ T_g ）は、下記の式に従って算出される。

$$1/T_g = \sum (x_i/T_{gi})$$

上式において、共重合体ポリマーは $i = 1$ から n までの n 個のモノマー単位が共重合しているとする。 x_i は i 番目のモノマーの質量分率 ($\sum x_i = 1$)、 T_{gi} は i 番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度表示) であり、 \sum は $i = 1$ から n までの和をとる。各モノマーの単独重合体のガラス転移温度の値 (T_{gi}) は、例えば、J. Brandrup, E. H. Immergut 著「Polymer Handbook」(3rd Edition、Wiley-Interscience 社、1989 年) に記載された値等を採用することができる。

【0219】

本発明において、疎水性ポリマーは、必要に応じて 2 種以上を併用してもよい。ガラス転移温度の異なるポリマーを 2 種以上ブレンドして使用する場合には、その質量平均 T_g が上述した 40°C 以上に入ることが必要である。

【0220】

本発明の疎水性ポリマーとしては、水系溶媒に分散可能な疎水性ポリマーが好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態又はミセルを形成して分散しているもの等いずれでもよいが、ラテックス分散した粒子の方が好ましい。分散粒子の平均粒径は $1 \sim 50000 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲で、より好ましくは $10 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲、特に好ましくは $50 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散性の粒径分布を持つものでもよい。また単分散性の粒径分布を持つものを 2 種以上混合して使用することも、インク組成物液の性状を制御する上で好ましい使用方法である。

【0221】

水系媒体に分散可能な疎水性ポリマーの好ましい具体例としては、アクリル系ポリマー、ポリエステル類、ゴム類 (例えば、SBR ゴム)、ポリウレタン類、ポリ塩化ビニル類、ポリ酢酸ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類、ポリオレフィン類等の疎水性ポリマーを好適に用いることができる。これらのポリマーは、直鎖

状のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも又架橋されたポリマーであってもよく、単一のモノマーが重合した所謂ホモポリマーでも、2種類以上のモノマーが共重合したコポリマーでもよい。またコポリマーの場合には、ランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでも、グラフトコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量としては、数平均分子量で5000～1000000が好ましく、10000～200000のものがより好ましい。該分子量が上記範囲より小さ過ぎるものは、乳剤層の力学強度が不十分であることがあり、一方、大き過ぎるものは成膜性が悪いことがあり、何れも好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスは特に好ましく使用される。

【0222】

疎水性ポリマーが可溶ないし分散可能である水系溶媒とは、水又は水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミド等を挙げることができる。

尚、疎水性ポリマーが熱力学的に完全に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、本明細書においては水系溶媒という言葉を使用する。

【0223】

以下に、本発明に用いられる疎水性ポリマーの具体例とそのガラス転移温度 (T_g) を挙げるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

(P-1) ポリ (4-ビフェニルアクリレート)	$T_g = 110^{\circ}\text{C}$
(P-2) ポリ (t-ブチルアクリレート)	$T_g = 107^{\circ}\text{C}$
(P-3) ポリ (2-クロルアクリレート)	$T_g = 53^{\circ}\text{C}$
(P-4) ポリ (2-ナフチルアクリレート)	$T_g = 85^{\circ}\text{C}$
(P-5) ポリ (アクリルアミド)	$T_g = 165^{\circ}\text{C}$
(P-6) ポリ (N-ブチルアクリルアミド)	$T_g = 46^{\circ}\text{C}$
(P-7) ポリ (N-t-ブチルアクリルアミド)	$T_g = 128^{\circ}\text{C}$
(P-8) ポリ (ベンジルメタクリレート)	$T_g = 54^{\circ}\text{C}$

(P-9) ポリ (t-ブチルメタクリレート)	$T_g = 118^{\circ}\text{C}$
(P-10) ポリ (4-t-ブチルシクロヘキシルメタクリレート)	$T_g = 83^{\circ}\text{C}$
(P-11) ポリ (エチルメタクリレート)	$T_g = 65^{\circ}\text{C}$
(P-12) ポリ (i s o-プロピルメタクリレート)	$T_g = 81^{\circ}\text{C}$
(P-13) ポリ (メチルメタクリレート)	$T_g = 105^{\circ}\text{C}$
(P-14) ポリ (フェニルメタクリレート)	$T_g = 110^{\circ}\text{C}$
(P-15) ポリ (スチレン)	$T_g = 100^{\circ}\text{C}$
(P-16) ポリ (2-エチルスチレン)	$T_g = 103^{\circ}\text{C}$
(P-17) ポリ (2-エトキシメチルスチレン)	$T_g = 74^{\circ}\text{C}$
(P-18) ポリ [4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル) スチレン]	$T_g = 130^{\circ}\text{C}$
(P-19) ポリ (2-メチルスチレン)	$T_g = 136^{\circ}\text{C}$
(P-20) ポリ (4-プロポキシスチレン)	$T_g = 70^{\circ}\text{C}$
(P-21) ポリ (4-アセチルスチレン)	$T_g = 116^{\circ}\text{C}$

及び、上記ポリマーの構造単位 (モノマー) の任意の組合せからなる共重合体。

【0224】

前記疎水性ポリマーは、1種単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0225】

本発明の着色微粒子の調製に用いられる疎水性ポリマーの使用量としては、着色微粒子において共存する色素に対して、10～500質量%が好ましく、20～300質量%がより好ましい。

【0226】

(高沸点有機溶媒)

次に、本発明に用いられる高沸点有機溶媒について説明する。

本発明の着色微粒子分散物は、少なくとも、油性染料と疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とを含有し、必要に応じて、沸点が200℃以下であり、且つ水への溶解度が25g以下である補助溶媒を含む溶液、及び水性媒体を混合して乳化分散させた後に、補助溶媒を使用した場合には該補助溶媒を除去して、調製する

ことができる。

上記着色微粒子分散物の調製において、高沸点有機溶媒は、色相に優れた安定な着色微粒子を形成するのに必須の成分である。

本発明において、上記高沸点有機溶媒とは、沸点が 2 0 0 ℃以上で、融点が 8 0 ℃以下の有機溶媒であり、特に、2 5 ℃における水の溶解度が 4 g 以下であるものが好ましい。該水の溶解度（2 5 ℃）が 4 g を越えると、インク組成物を構成する着色微粒子において、経時での粒子径の肥大化や凝集等が起こり易くなり、インクの吐出性に重大な悪影響を及ぼすことがある。該水の溶解度としては、4 g 以下が好ましく、3 g 以下がより好ましく、特に 2 g 以下が好ましく、1 g 以下が最も好ましい。

【0 2 2 7】

本明細書において、「水の溶解度」とは、2 5 ℃における高沸点有機溶媒中の水の飽和濃度であり、2 5 ℃での高沸点有機溶媒 1 0 0 g に溶解できる水の質量（g）を意味する。

【0 2 2 8】

本発明に係る高沸点有機溶媒の使用量としては、着色微粒子の共存する色素に対して、5 ～ 2 0 0 質量％が好ましく、1 0 ～ 1 0 0 質量％がより好ましい。

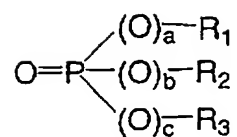
【0 2 2 9】

本発明において、前記高沸点有機溶媒としては、下記の式〔S - 1〕～〔S - 9〕で表される化合物が好ましい。

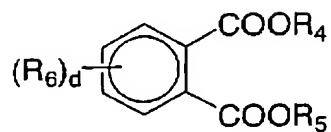
【0 2 3 0】

【化 26】

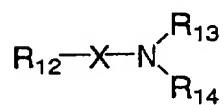
式〔S-1〕



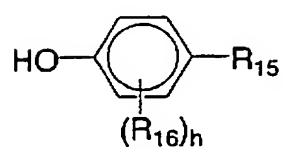
式〔S-2〕

式〔S-3〕 $(\text{Ar}-\text{COO})_e-\text{R}_7$ 式〔S-4〕 $(\text{R}_8-\text{COO})_f-\text{R}_9$ 式〔S-5〕 $\text{R}_{10}-(\text{COO}-\text{R}_{11})_g$

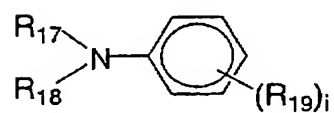
式〔S-6〕



式〔S-7〕



式〔S-8〕

式〔S-9〕 $\text{R}_{20}-\text{S}(\text{O})_j-\text{R}_{21}$

【0231】

上記式〔S-1〕において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。また、 a 、 b 、 c は、各々独立に0又は1を表す。

【0 2 3 2】

式〔S-2〕において、 R_4 及び R_5 は各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表し、 R_6 は、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表し、 d は0～3の整数を表す。 d が複数のとき、複数の R_6 は同じでも異なってもよい。

【0 2 3 3】

式〔S-3〕において、 A_r はアリール基を表し、 e は1～6の整数を表し、 R_7 は e 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0 2 3 4】

式〔S-4〕において、 R_8 は脂肪族基を表し、 f は1～6の整数を表し、 R_9 は f 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0 2 3 5】

式〔S-5〕において、 g は2～6の整数を表し、 R_{10} は g 価の炭化水素基（但しアリール基を除く）を表し、 R_{11} は脂肪族基又はアリール基を表す。

【0 2 3 6】

式〔S-6〕において、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 X は $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。 R_{12} と R_{13} 又は R_{13} と R_{14} は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0 2 3 7】

式〔S-7〕において、 R_{15} は脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表し、 R_{16} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 h は0～3の整数を表す。 h が複数のとき、複数の R_{16} は同じでも異なってもよい。

【0 2 3 8】

式〔S-8〕において、 R_{17} 及び R_{18} は各々独立に、脂肪族基又はアリール基

を表し、 R_{19} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 i は0～4の整数を表す。 i が複数のとき、複数の R_{19} は同じでも異なってもよい。

【0239】

式〔S-9〕において、 R_{20} 及び R_{21} は、脂肪族基又はアリール基を表す。 j は1又は2を表す。

【0240】

式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_8 、 $R_{11} \sim R_{21}$ が脂肪族基又は脂肪族基を有する基である時、脂肪族基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいても置換基を有していてもよい。置換基の例として、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0241】

式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_8 、 $R_{11} \sim R_{21}$ が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を有する基である時、シクロアルキル基は3～8員の環内に不飽和結合を有していてもよく、又置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等があり、架橋基の例としてメチレン、エチレン、イソプロピリデン等が挙げられる。

【0242】

式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $R_1 \sim R_6$ 、 R_8 、 $R_{11} \sim R_{21}$ がアリール基又はアリール基を有する基である時、アリール基はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0243】

式〔S-3〕、〔S-4〕、〔S-5〕において、 R_7 、 R_9 又は R_{10} が炭化水素基である時、炭化水素基は環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、

シクロヘキサン環) や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基等がある。

【0244】

以下に、前記式〔S-1〕～〔S-9〕で表される高沸点有機溶媒の中でも、特に好ましい高沸点有機溶媒について述べる。

式〔S-1〕において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立して、炭素原子数（以下C数と略す）1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば、 n -ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、 n -ドデシル、 n -オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4- t -ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）、又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、フェニル、クレジル、 p -ノニルフェニル、キシリル、クメニル、 p -メトキシフェニル、 p -メトキシカルボニルフェニル）である。 a 、 b 、 c は各々独立に0又は1であり、より好ましくは a 、 b 、 c すべて1である。

【0245】

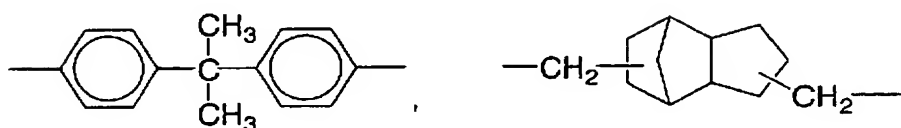
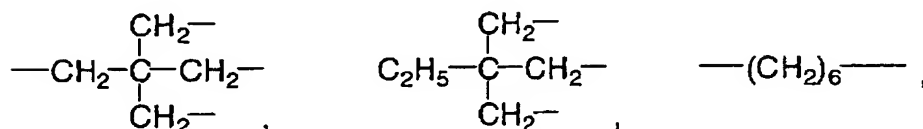
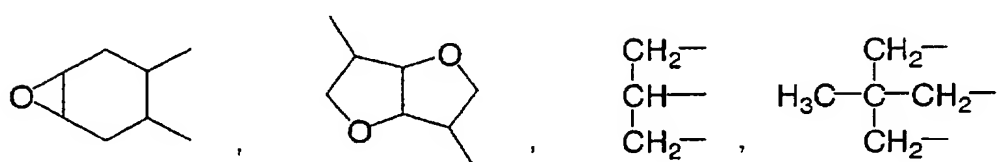
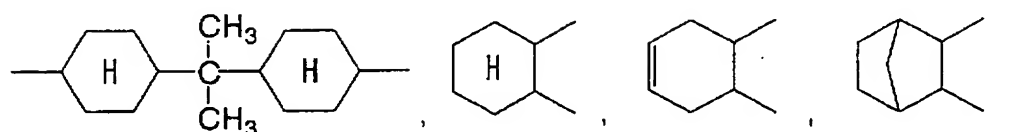
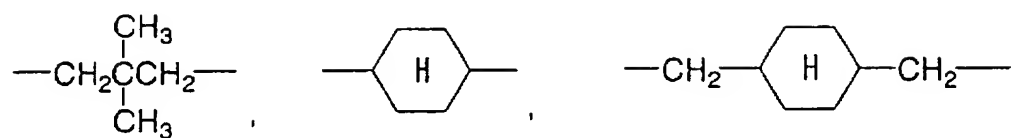
式〔S-2〕において、 R_4 及び R_5 はC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば、前記 R_1 について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、メンチル、ボルニル、1-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記 R_1 について挙げたアリール基、4- t -ブチルフェニル、4- t -オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ- t -ブチルフェニル、2, 4, -ジ- t -ペンチルフェニル）であり、 R_6 はハロゲン原子（好ましくは塩素原子）、C数1～18のアルキル基（例えば、メチル、イソプロピル、 t -ブチル、 n -ドデシル）、C数1～18のアルコキシ基（例えば、メトキシ、 n -ブトキシ、 n -オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、C数6

～18のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ、p-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ）又はC数2～19のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基であり、dは0又は1である。

【0246】

式〔S-3〕において、ArはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、フェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-n-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル）であり、eは1～4（好ましくは1～3）の整数であり、R₇はe個のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基〔例えば、前記R₄について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、-(CH₂)₂-、

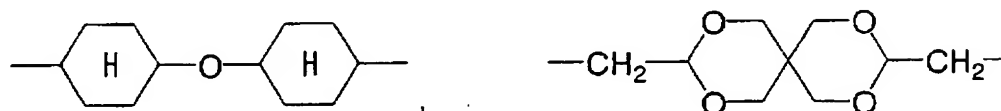
【化 2 7】



【 0 2 4 7 】

又は e 個の炭素原子数 4 ~ 24 (好ましくは 4 ~ 18) のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

【化 2 8】



である。

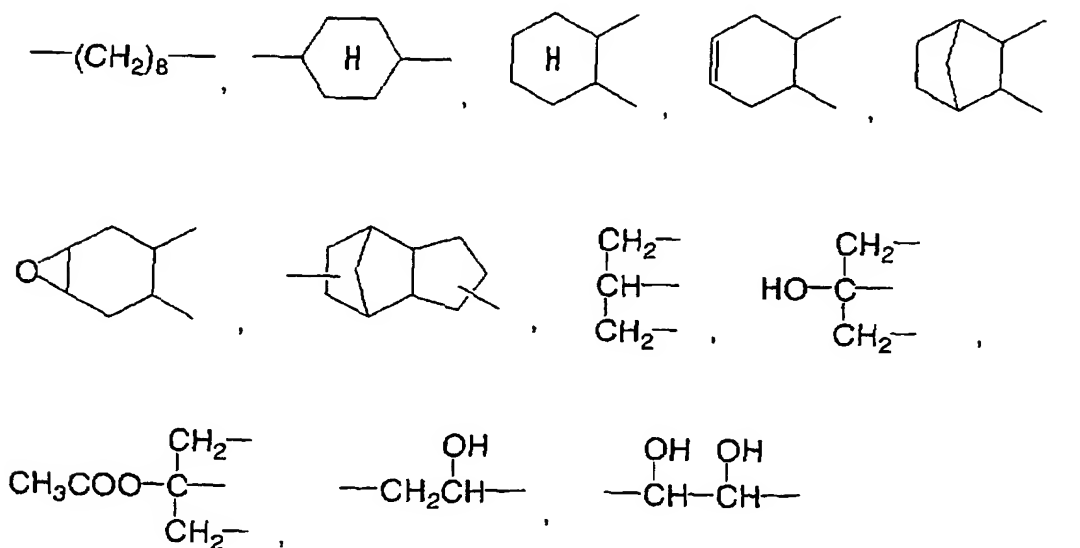
【 0 2 4 8 】

式〔S-4〕において、R₈はC数1～24（好ましくは1～17）の脂肪族基（例えば、メチル、n-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペンタデシル、8, 9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、fは1～4（好ましくは1～3）の整数であり、R₉はf個のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基又はc個の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基（例えば、前記R₇について挙げた基）である。

【 0 2 4 9 】

式〔S-5〕において、 g は2~4（好ましくは2又は3）であり、 R_{10} は g 価の炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、

【化 2 9】



【 0 2 5 0 】

であり、R₁₁はC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記R₄について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【 0 2 5 1 】

式〔S-6〕において、 R_{12} は水素原子、C数1～24の脂肪族基（好ましくは3～20）〔例えば、*n*-プロピル、1-エチルペンチル、*n*-ウンデシル、*n*-ペンタデシル、2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシメチル、4-*t*-オクチルフェノキシメチル、3-(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2,4-ジ-*t*-ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)、又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記 A_r について挙げたアリール基）であり、 R_{13} 及び R_{14} は、水素原子、C数1～24（好ましくは1～18）の脂肪族基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル)、又はC数6～18（好ましくは6～15）のアリール基（例えば、フェニル、1-ナフチル、*p*-トリル）である。 R_{13} と R_{14} とが互いに結合し、Nと共にピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 R_{12} と R_{13} とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。Xは-CO-又は-SO₂-であり、好ましくはXは-CO-である。

【0252】

式〔S-7〕において、 R_{15} はC数1～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えば、メチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*t*-ヘキシル、*t*-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、*t*-ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、C数2～24（好ましくは5～17）のアルコキシカルボニル基（例えば、*n*-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、*n*-ドデシルオキシカルボニル) C数1～24（好ましくは1～18）のアルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル、*n*-ブチルスルホニル、*n*-ドデシルスルホニル)、C数6～30（好ましくは6～24）のアリールスルホニル基（例えば、*p*-トリルスルホニル、*p*-ドデシルフェニルスルホニル、*p*-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル)、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えば、フェニル、*p*-トリル) 又はシアノ基であり、 R_{16} はハロゲン原子（好ましくはC1)、C数1～24（好ましくは1～18）のアルキル基（例えば、前記 R_{15} について挙げたアルキル基)、C数3～18（好ましくは5～17）のシクロ

アルキル基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えば、フェニル、p-トリル）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えば、メトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ）、又はC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ、p-tert-ブチルフェノキシ、p-tert-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ）であり、hは1～2の整数である。

【0253】

式〔S-8〕において、R₁₇及びR₁₈は前記R₁₃及びR₁₄と同じであり、R₁₉は前記R₁₆と同じである。

【0254】

式〔S-9〕において、R₂₀、R₂₁は前記R₁、R₂及びR₃と同じである。jは1又は2を表し、好ましくは、jは1である。

【0255】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の具体例としては、特願2002-10361号に記載の化合物（S-1～S-93）が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0256】

本発明において、高沸点有機溶媒は1種類を単独で使用しても、2種以上を混合〔例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジブチルフタレートとポリ（N-tert-ブチルアクリルアミド）〕して使用してもよい。

【0257】

本発明において、前記油溶性染料と前記高沸点有機溶媒との質量比としては、油溶性染料：高沸点有機溶媒が、1：0.01～1：1であるのが好ましく、1：0.05～1：0.5であるのがより好ましい。

【0258】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例、及び／又は

これら高沸点有機溶媒の合成方法については、例えば、米国特許第 2, 3 2 2, 0 2 7 号、同第 2, 5 3 3, 5 1 4 号、同第 2, 7 7 2, 1 6 3 号、同第 2, 8 3 5, 5 7 9 号、同第 3, 5 9 4, 1 7 1 号、同第 3, 6 7 6, 1 3 7 号、同第 3, 6 8 9, 2 7 1 号、同第 3, 7 0 0, 4 5 4 号、同第 3, 7 4 8, 1 4 1 号、同第 3, 7 6 4, 3 3 6 号、同第 3, 7 6 5, 8 9 7 号、同第 3, 9 1 2, 5 1 5 号、同第 3, 9 3 6, 3 0 3 号、同第 4, 0 0 4, 9 2 8 号、同第 4, 0 8 0, 2 0 9 号、同第 4, 1 2 7, 4 1 3 号、同第 4, 1 9 3, 8 0 2 号、同第 4, 2 0 7, 3 9 3 号、同第 4, 2 2 0, 7 1 1 号、同第 4, 2 3 9, 8 5 1 号、同第 4, 2 7 8, 7 5 7 号、同第 4, 3 5 3, 9 7 9 号、同第 4, 3 6 3, 8 7 3 号、同第 4, 4 3 0, 4 2 1 号、同第 4, 4 3 0, 4 2 2 号、同第 4, 4 6 4, 4 6 4 号、同第 4, 4 8 3, 9 1 8 号、同第 4, 5 4 0, 6 5 7 号、同第 4, 6 8 4, 6 0 6 号、同第 4, 7 2 8, 5 9 9 号、同第 4, 7 4 5, 0 4 9 号、同第 4, 9 3 5, 3 2 1 号、同第 5, 0 1 3, 6 3 9 号、欧州特許第 2 7 6, 3 1 9 A 号、同第 2 8 6, 2 5 3 A 号、同第 2 8 9, 8 2 0 A 号、同第 3 0 9, 1 5 8 A 号、同第 3 0 9, 1 5 9 A 号、同第 3 0 9, 1 6 0 A 号、同第 5 0 9, 3 1 1 A 号、同第 5 1 0, 5 7 6 A 号、東独特許第 1 4 7, 0 0 9 号、同第 1 5 7, 1 4 7 号、同第 1 5 9, 5 7 3 号、同第 2 2 5, 2 4 0 A 号、英国特許第 2, 0 9 1, 1 2 4 A 号等の各明細書、特開昭 4 8 - 4 7 3 3 5 号、同 5 0 - 2 6 5 3 0 号、同 5 1 - 2 5 1 3 3 号、同 5 1 - 2 6 0 3 6 号、同 5 1 - 2 7 9 2 1 号、同 5 1 - 2 7 9 2 2 号、同 5 1 - 1 4 9 0 2 8 号、同 5 2 - 4 6 8 1 6 号、同 5 3 - 1 5 2 0 号、同 5 3 - 1 5 2 1 号、同 5 3 - 1 5 1 2 7 号、同 5 3 - 1 4 6 6 2 2 号、同 5 4 - 9 1 3 2 5 号、同 5 4 - 1 0 6 2 2 8 号、同 5 4 - 1 1 8 2 4 6 号、同 5 5 - 5 9 4 6 4 号、同 5 6 - 6 4 3 3 3 号、同 5 6 - 8 1 8 3 6 号、同 5 9 - 2 0 4 0 4 1 号、同 6 1 - 8 4 6 4 1 号、同 6 2 - 1 1 8 3 4 5 号、同 6 2 - 2 4 7 3 6 4 号、同 6 3 - 1 6 7 3 5 7 号、同 6 3 - 2 1 4 7 4 4 号、同 6 3 - 3 0 1 9 4 1 号、同 6 4 - 9 4 5 2 号、同 6 4 - 9 4 5 4 号、同 6 4 - 6 8 7 4 5 号、特開平 1 - 1 0 1 5 4 3 号、同 1 - 1 0 2 4 5 4 号、同 2 - 7 9 2 号、同 2 - 4 2 3 9 号、同 2 - 4 3 5 4 1 号、同 4 - 2 9 2 3 7 号、同 4 - 3 0 1 6 5 号、同 4 - 2 3 2 9 4 6 号、同 4 - 3 4 6 3 3 8 号等の各公報に記載さ

れている。

【0259】

(補助溶媒)

本発明においては、前記高沸点有機溶媒と共に、必要に応じて、補助溶媒を用いることができる。この補助溶媒は、低沸点溶媒又は水溶性の有機溶媒であり、色素を含む有機溶媒相の乳化分散後に、蒸発や膜透析及び限外濾過等で除去される溶媒である。

本発明に係る、少なくとも油溶性染料と疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とを含有する着色微粒子を調製する場合、粒子サイズの分布が狭く、且つ安定な分散物を得るには、上記補助溶媒の水への溶解度が小さい方が好ましい。その一方で、乳化分散後に補助溶媒をスムーズに除去し易くするためには、ある程度水への溶解性が必要となる。従って、水と完全に溶解する溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等は、粒子サイズの分布の狭い、安定な分散物を得るためには好ましくない。

本発明においては、前記補助溶媒の水への溶解度（25℃、水100gに対して）としては、0.5以上25g以下が好ましく、1g以上20g以下がより好ましい。

前記補助溶媒の好ましい具体例（AS-1～11）、及びそれらの水への溶解度を以下に示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0260】

	補助溶媒	水への溶解度（25℃）
(AS-1)	酢酸エチル	8 g
(AS-2)	酢酸プロピル	2 g
(AS-3)	酢酸2-エチルブチル	< 1 g
(AS-4)	酢酸2-エチレン	20 g
(AS-5)	酢酸2-エトキシエチル	25 g
(AS-6)	酢酸ブチル	2 g
(AS-7)	プロピオン酸エチル	2 g
(AS-8)	アセチルアセトン	12 g

(AS-9)	アセト酢酸エチル	12 g
(AS-10)	2-(2-n-ブトキシエトキシ)エチルアセテート	2 g
(AS-11)	シクロヘキサノン	15 g

【0261】

本発明において、前記補助溶媒の使用量としては、着色微粒子において共存する色素に対して、1～200倍量が好ましく、2～100倍量がより好ましい。

【0262】

(着色微粒子及びインク組成物の調製)

本発明に係る着色微粒子は、例えば、次の様に調製することができる。即ち、少なくとも1種の前記疎水性染料と、少なくとも1種の前記ガラス転移温度(T_g)が40℃以上の疎水性ポリマーと、少なくとも1種の(水の溶解度が4g以下である)前記高沸点有機溶媒と、少なくとも1種の(沸点が200℃以下であり且つ水への溶解度が25g以下である)前記補助溶媒とを含む溶液(以下、「油相」と称する場合がある。)を、水性媒体(以下、「水相」と称する場合がある。)と混合して乳化分散させた後に、上記補助溶媒を除去して得ることができる。また、本発明のインク組成物は、上記着色微粒子を含有することを特徴とする。

【0263】

上記乳化分散の際、水相及び油相のいずれか又は双方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0264】

前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン

、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である「SURFYNOLS」(Air Products & Chemicals 社製)、また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシド等のアミンオキシド型の両性界面活性剤、また、特開昭59-157, 636号公報の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載のものも好適に挙げられる。

【0265】

本発明においては、これらの界面活性剤と共に、乳化直後の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを添加することができる。

上記水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体、また、多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマー、などが好適に挙げられる。

【0266】

前記乳化分散により着色微粒子を調製し、該着色微粒子を含有するインク組成物を調製する場合、印刷特性を向上させる上で、特に重要なのは着色微粒子のサイズのコントロールである。

本発明の着色微粒子の平均粒子径は、公知の方法で容易に測定することができる、例えば、インク組成物中の色素濃度が、0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒子径測定機で簡便に測定できる。該測定装置としては、例えば、日機装(株)製の「マイクロトラックUPA」が好適に挙げられる。

【0267】

本発明のインク組成物に含有される着色微粒子のサイズとしては、印字特性や本発明の大きな効果(吐出性改善)を得るという観点から、体積平均粒子径が0.01～0.5 μm であるのが好ましく、0.01～0.3 μm であるのがより好ましく、特に0.01～0.2 μm であるのが好ましい。

【0268】

本発明に係る前記着色微粒子の比重としては、0.90～1.20が好ましく、0.93～1.10がより好ましく、特に0.95～1.05が好ましい。それらの範囲から外れると、水相系で安定に存在し難くなる。

前記着色微粒子の比重は、着色微粒子の構成成分よりなる溶液を調製し、その後、補助溶媒を除去して得られる固まりを、例えば、新実験化学講座1巻（丸善（株））のP79～P82に記載の方法等やその応用で測定することができる。

【0269】

本発明のインク組成物においては、粗大粒子の存在が印刷性能に非常に大きな影響を及ぼす。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、或いは詰まらないまでも汚れを形成する等によって、インク組成物の不吐出や吐出のヨレ（縋れ）を生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。

これを防止するために、本発明のインク組成物をインクジェット記録に用いた場合、インク1 μ L中において、5 μ m以上の粒子を10個以下、1 μ m以上の粒子を1000個以下に抑えることが望ましい。

【0270】

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法や精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は、乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

インク組成物における着色微粒子の平均粒子径を小さくし、且つ粗大粒子を減少する有効な手段として、機械的攪拌を行う乳化分散装置を好適に用いることができる。

【0271】

上記乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散装置が好ましく、その中でも、特に高圧ホモジナイザーが好ましい。

【0272】

上記高圧ホモジナイザーは、米国特許第4533254号明細書、特開平6-

47264号公報等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、「ゴーリンホモジナイザー」(A. P. V GAULIN INC. 製)、「マイクロフルイダイザー」(MICROFLUIDEX INC. 製)、「アルティマイザー」(株式会社スギノマシン製)等が挙げられる。

【0273】

また、近年になって米国特許第5720551号明細書に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高压ホモジナイザーは、本発明の着色微粒子の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、「DeBEE2000」(BEE INTERNATIONAL LTD. 製)が挙げられる。

【0274】

前記高压乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上(500bar以上)が好ましく、60MPa以上(600bar以上)がより好ましく、180MPa以上(1800bar以上)が更に好ましい。

本発明においては、乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高压ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインク組成物を充填する工程で、再度、高压ホモジナイザーを通過させるのも好ましい。

【0275】

前記乳化分散の際、高沸点有機溶媒に加えて補助溶媒を用いる場合には、得られた乳化物(着色微粒子)の安定性及び環境衛生上の観点から、該補助溶媒を実質的に除去するのが好ましい。

上記補助溶媒を実質的に除去する方法としては、該補助溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法や真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。該補助溶媒の除去工程は、乳化直後に出来るだけ速やかに行うのが好ましい。

【0276】

本発明のインク組成物は、各種分野に使用することができ、筆記用水性インク

や水性印刷インク、情報記録用インク等のインク組成物として好適に使用することができる。

本発明のインク組成物は、前述の成分に加え更に必要に応じて、適宜選択したその他の成分を含有することができる。

上記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤や浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられる。

【0277】

上記乾燥防止剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において、該インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

上記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,3-ヘキサトリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が挙げらる。これらの内、グリセリンジエチレングリコール等の多価アルコールが特に好ましい。

上記乾燥防止剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してよい。これらの乾燥防止剤は、インク組成中に10～50質量部含有することが好ましい。

【0278】

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブ

チルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや前記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インク組成物中に、10～30質量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲みや紙抜け（プリントスルー）を起こさない範囲で添加される。

【0279】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【0280】

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤等が好適に挙げられる。

上記有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。

前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162

に引用された特許に記載された化合物や特開昭 62-215272 号公報の 127 頁～137 頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【0281】

前記防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0.02～1.00 質量%使用するのが好ましい。

【0282】

前記 pH 調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【0283】

前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は 25℃での水に対する溶解度が 0.5%以上のものが好ましい。

【0284】

前記分散剤及び前記分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、などが好適に挙げられる。

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物や EDTA に代表されるキレート剤等が挙げられる。

【0285】

尚、前記インク組成物の pH としては、保存安定性の向上の観点より、6～10 が好ましく、7～10 がより好ましい。

前記インク組成物の表面張力としては、20～60 mN/m が好ましく、25～45 mN/m がより好ましい。

前記インク組成物の粘度としては、30 mPa・s 以下が好ましく、20 mPa

a・s 以下がより好ましい。

本発明のインク組成物は、以下の本発明のインクジェット記録方法に好適に使用することができる。

【0286】

(インクジェット記録方法)

本発明のインクジェット記録方法は、インク受像材料に対して、少なくとも、前記油溶性染料と前記ガラス転移温度 (T_g) が 40°C 以上の疎水性ポリマーと前記高沸点有機溶媒とを含む着色微粒子を含有するインク組成物、即ち、前記インク組成物を用いて記録を行うというものであり、受像材料上に、該インク組成物を着弾することにより画像を形成した後、上記着色微粒子を加熱処理及び／又は加圧処理して、該着色微粒子を融着させることを特徴とする。

前記油溶性染料としては、前述した一般式 (I) で表される化合物、一般式 (I I) で表される化合物、一般式 (Y-I) で表される化合物、一般式 (M-I) で表される化合物、及び一般式 (C-I) で表される化合物からなる群より選択される化合物の少なくとも一種を含有するものが好ましい。

前記受像材料としては、支持体上に、熱可塑性疎水性ポリマー粒子を含む少なくとも 1 層の多孔質樹脂層を有するものが好ましく、本発明のインクジェット記録方法としては、該受像材料上に、前記インク組成物を着弾することにより画像を形成した後、前記着色微粒子及び前記多孔質樹脂層を加熱処理及び／又は加圧処理し、前記着色微粒子を融着させるのが好ましい態様である。

ここで、前記受像材料上の熱可塑性疎水性ポリマー粒子の平均粒子径が、前記着色微粒子の平均粒子径よりも大きいことが好ましく、更に、前記着色微粒子の平均粒子径 d_1 (μm) と、前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子の平均粒子径 d_2 (μm) との間に、 $2 < d_2/d_1 < 100$ の関係があることがより好ましい。

特に、前記受像材料上の熱可塑性疎水性ポリマーと、前記着色微粒子分散物に含まれる疎水性ポリマーとが、互いに少なくとも 1 種の共通する構造単位 (モノマーユニット) を有することが好ましい。

【0287】

本発明のインクジェット記録方法においては、前述した本発明のインク組成物

を用いることが好ましい。即ち、少なくとも、油溶性染料とガラス転移温度（ T_g ）が40℃以上である疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とを含む着色微粒子を含有するインク組成物を用いるのが好ましい。

尚、本発明のインクジェット記録方法により記録を行う際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0288】

（受像材料）

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器、等が挙げられる。

【0289】

本発明においては、上記受像材料の中でも、支持体上に受像層を設けた記録紙或いは記録フィルムが好ましく、特に支持体上に熱可塑性疎水性ポリマー粒子を含む少なくとも1層の多孔質樹脂層を設けたものが好ましく、該多孔質樹脂層を、前記受像層の上部（支持体から遠い側）に設けた受像材料が最も好ましい。

【0290】

前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの他、合成紙、プラスチックフィルムシートなどであってもよい。

前記支持体の厚みとしては、10～250 μm 程度であり、その坪量としては、10～250 g/m^2 が好ましい。

【0291】

前記支持体には、そのまま前記受像層を設けてもよいし、バックコート層を更に設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、前記受像層及びバックコート層を設けてもよい。

前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化处理を行ってもよい。

【0292】

前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0293】

前記受像層は、前記支持体上に設けられ、顔料や水性バインダーが含有される。

前記受像層は、一般に顔料から構成される層であることが好ましく、これらの顔料粒子間の空隙を利用してインク成分を吸収させる。

前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が好適に挙げられる。

これらの白色顔料の中でも無機顔料が好ましく、顔料粒子自体が内部に微細な空孔を有する多孔性無機顔料がより好ましく、細孔面積の大きな合成非晶質シリカ、アルミナ、珪酸アルミニウム、又は炭酸カルシウムがさらに好ましく、合成非晶質シリカとアルミナ水和物が特に好ましい。

前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用

することが好ましい。

【0294】

前記アルミナ水和物を含有する受像層の製作については、特開平2-276670号、特開平6-199034号公報に記載されている方法が適用可能である。

処方例としては、アルミニウムイソプロキシドの加水分解法で合成した 1020 面方向の結晶厚さ80ミクロン、2次凝集粒子直径1.5～4ミクロンのベーマイトゾル100質量部に、ポリビニルアルコール11質量部（いずれも固形分換算）と水を加え、塗工液とし、乾燥膜厚が5～40ミクロン程度の塗膜とする。このようにして作ると塗工膜はアルミナ水和物多孔質層の細孔径が50～60ミリミクロンの透明な多孔質膜が得られる。

【0295】

また、別の処方例としては、触媒化成工業（株）より市販されているベーマイト結晶の凝集体ゾルである「カタロイドAS-3」5部（固形分）とポリビニルアルコール1部（固形分）に水を加え、固形分10%のコート液を作成し、乾燥膜厚が5～40ミクロンの塗料膜とする例がある。

【0296】

前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

これらの水性バインダーは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0297】

前記受像層は、前記顔料及び前記水性バインダーの他に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0298】

前記媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

前記ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

【0299】

前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が特に好適に挙げられる。

前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。これらのカチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対し1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0300】

前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0301】

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0302】

前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。なお、前記受像層は、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0303】

前記受像層の厚みとしては、10～50 μm が好ましく、20～40 μm がより好ましい。

【0304】

本発明のインクジェット記録方法に用いられる受像材料は、支持体上に、熱可塑性疎水性ポリマー粒子を含む少なくとも1層の多孔質樹脂層を有するものが好ましく、該多孔質樹脂層が前記受像層の上部（支持体から遠い側）に設けられた態様が最も好ましい。

上記多孔質樹脂層は、熱可塑性疎水性ポリマー粒子、即ち、熱可塑性ラテックスを含む溶液を、支持体上に既に設けてある下部層（例えば、受像層）上に、常法に従い塗布し乾燥することにより形成できる。

【0305】

上記多孔質樹脂層（表層）に含有させる熱可塑性ラテックスの素材としては、加熱処理及び／又は加圧処理によって透明被膜化が可能なものであればよく、例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、SBR、NBR、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、スチレン-アクリル

酸エステル共重合体、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエチレン系のラテックスが挙げられる。

但し、上記樹脂に限定されるものではなく、また、これらの樹脂を化学修飾したものや、モノマーを共重合したものも使用可能である。

また、前述の本発明の着色微粒子に含有される疎水性ポリマーをラテックス化したものも、熱可塑性ラテックスとして好適に用いられる。該熱可塑性ラテックスは、1種単独で又は混合して、必要に応じて用いることができる。

【0306】

上記熱可塑性ラテックスの最低造膜温度は、 40°C ～ 150°C であることが好ましく、 50°C ～ 130°C であることがより好ましい。

ここで「最低造膜温度」とは、上記熱可塑性疎水性ポリマー粒子を、塗膜として形成して加熱した際、これを均一な皮膜として溶融形成できる最低温度を意味する。

【0307】

本発明の熱可塑性疎水性ポリマー粒子としては、体積平均粒子径が $0.2\sim 8\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.5\sim 6\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

また、インクジェット記録を行う場合、インク組成物中の着色微粒子が、受像材料における上記熱可塑性疎水性ポリマー粒子を含む多孔質樹脂層の空孔の中に入り、その後の加熱処理及び／又は加圧処理にて被膜化する際に形成膜の一部として取り込まれることが、本発明の効果を発現させるために重要であるので、前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子の平均粒子径が、前記着色微粒子の平均粒子径よりも大きいことが好ましい。

具体的には、前記着色微粒子の平均粒子径 d_1 (μm)と前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子の平均粒子径 d_2 (μm)との関係が、 $2 < d_2/d_1 < 100$ であることが好ましく、 $4 < d_2/d_1 < 50$ であることがより好ましい。

更に、空孔を形成させるために、前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子の粒子径分布も狭いのが好ましく、具体的には、粒子径の変動係数が 40% 以内が好ましく、 30% 以内がより好ましく、特に 20% 以下が最も好ましい。

【0308】

前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子は、本発明のインク組成物における着色微粒子の調製に用いた前記ポリマー合成法の乳化重合法によって調製できる。

別法としては、線状ポリマーを酢酸エチル等の有機溶媒に溶解し、水中にて乳化分散することによっても調製できる。

また、ポリマー種としては、本発明のインク組成物に用いられる疎水性ポリマーとの相溶性があることが好ましく、その点から、前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子と、前記インク組成物に用いられる疎水性ポリマーとが、互いに少なくとも1種の共通するモノマーユニットを有するのが好ましい。

【0309】

また、前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子には、必要に応じて、可塑剤、紫外線吸収剤、退色防止剤等を含有させることができる。含有させる方法としては、例えば、重合時や乳化分散時に所望の化合物を共存させる方法等がある。

熱可塑性ラテックスからなる多孔質樹脂層の厚さとしては、画像記録後、被膜化した際に目的とする機能が得られるように設定され、例えば、1～20 μm 程度が好ましく、3～15 μm がより好ましい。

【0310】

前記受像材料には、バックコート層を設けることもでき、該バックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の添加剤、が挙げられる。

【0311】

前記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0312】

前記バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0313】

前記バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0314】

前記受像材料における構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。

前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加すると、該層のカールを防止できる。

【0315】

インクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式、等のいずれであってもよい。

なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数の

インクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式、が含まれる。

【0316】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、本実施例において「部」及び「%」は、特に断りがない限り「質量部」及び「質量%」を表す。

【0317】

〔実施例1〕

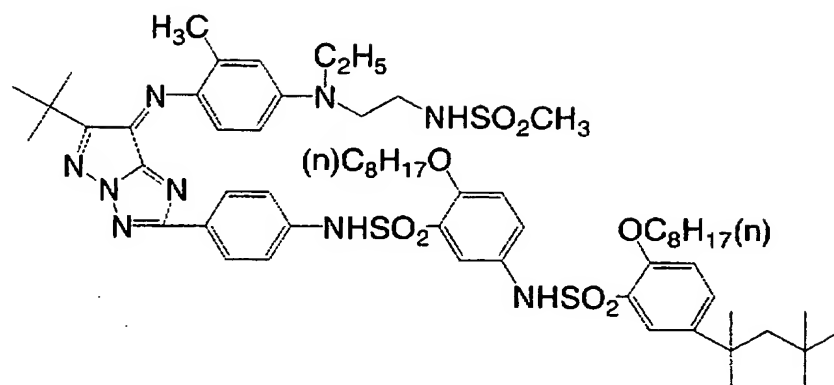
（製造例1）着色微粒子分散物（D-1）の調製

酢酸エチル 20 部、下記油溶性色素（a） 1.0 部、疎水性ポリマー（P-2；ポリ（*t*-ブチルアクリレート）、 $T_g = 107^\circ\text{C}$ ） 3.0 部、下記高沸点有機溶媒（b） 0.5 部の混合溶液を調製した。別途、水 25 部とジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム 0.5 部の混合溶液を調製した。上記2種の混合溶液を合わせ、ホモジナイザーを用いて乳化分散した後、酢酸エチルの除去を行ない、固形分 15.0 %の着色微粒子分散物を得た。この着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、（株）堀場製作所製の粒径分布測定装置「LB-500」で測定したところ、体積平均粒径で 80 nmであった。以下、これを着色微粒子分散物（D-1）と略記する。

【0318】

【化 30】

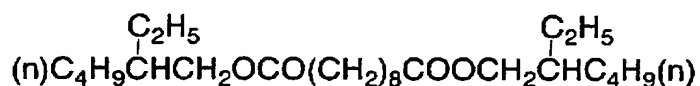
色素 (a)



【0319】

【化 31】

高沸点有機溶媒 (b)



【0320】

(製造例 2) 着色微粒子分散物 (D-2) の調製

上記製造例 1 において、疎水性ポリマー (P-2) を疎水性ポリマー (P-8 ; ポリ (ベンジルメタクリレート)、 $T_g = 54^\circ\text{C}$) に変更したこと以外は、製造例 1 と同様にして着色微粒子分散物 (D-2) を調製した。この着色微粒子分散物 (D-2) 中の微粒子粒径は、体積平均で 85 nm であった。

【0321】

(製造例 3) 着色微粒子分散物 (D-3) の調製

製造例 1 において、疎水性ポリマー (P-2) を疎水性ポリマー (P-11 ; ポリ (エチルメタクリレート)、 $T_g = 65^\circ\text{C}$) に変更したこと以外は、製造例 1 と同様にして着色微粒子分散物 (D-3) を調製した。この着色微粒子分散物 (D-3) 中の微粒子粒径は、体積平均で 85 nm であった。

【0322】

(製造例 4) 着色微粒子分散物 (D-4) の調製

製造例 1 において、疎水性ポリマー (P-2) を疎水性ポリマー (P-15 ; ポリスチレン、 $T_g = 100^{\circ}\text{C}$) に変更したこと以外は、製造例 1 と同様にして着色微粒子分散物 (D-4) を調製した。この着色微粒子分散物 (D-4) 中の微粒子粒径は、体積平均で 80 nm であった。

【0323】

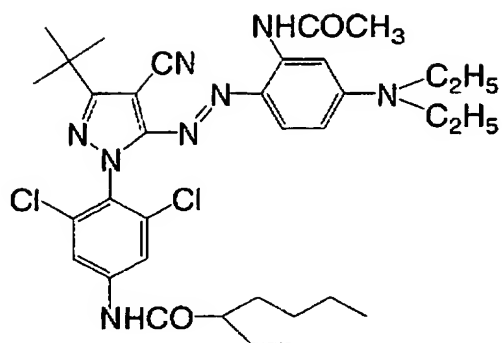
(製造例 5 ~ 7) 着色微粒子分散物 (D-5 ~ D-7) の調製

製造例 1 において、油溶性色素 (a) を下記油溶性色素 (b ~ d) に変更したこと以外は、製造例 1 と同様にして着色微粒子分散物 (D-5 ~ D-7) を調製した。これらの着色微粒子分散物 (D-5 ~ D-7) 中の微粒子粒径は、体積平均でそれぞれ 90、80、85 nm であった。

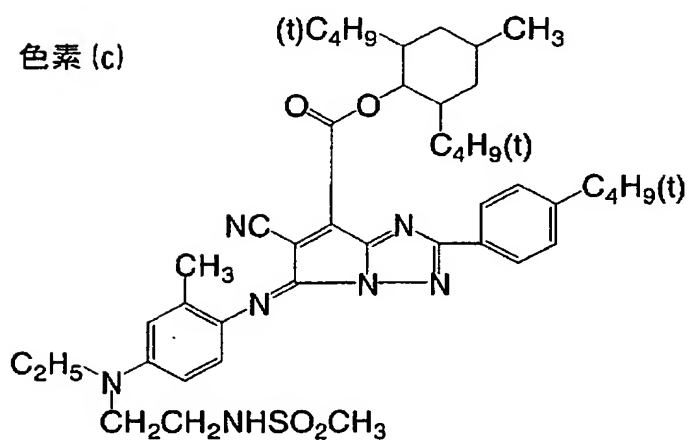
【0324】

【化 3 2】

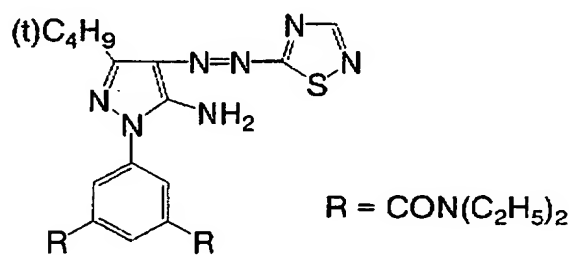
色素 (b)



色素 (c)



色素 (d)



【 0 3 2 5】

[実施例 2]

(インク 01 の作製)

下記の素材を混合し、0.45 μm のフィルターによって濾過し、水性のイン

クジェット記録用インク（01）を調製した。

- ・着色微粒子分散物（D-1）60部
- ・ジエチレングリコール5部
- ・グリセリン15部
- ・ジエタノールアミン1部
- ・ポリエチレングリコール（平均エチレンオキシド繰返し数10）の方末端2-ブチルオクタン酸エステル化物1部
- ・水全体で100部になる量

【0326】

（インク02～07の作製）

上記インク（01）の作製において、着色微粒子分散物（D-1）を前記で得られた着色微粒子分散物（D-2～D-7）に代えたこと以外は、インク（01）と同様にして水性のインクジェット記録用インク（02～07）を作製した。

【0327】

（比較例インク08と09の作製）

前記の製造例1及び製造例6において、疎水性ポリマー（P-2；ポリ（t-ブチルアクリレート））3.0部を除去したこと以外は、製造例1及び製造例5と同様にして着色微粒子分散物（D-8、D-9）を調製した。

次いで、上記インク（01）の作製において、着色微粒子分散物（D-1）を上記着色微粒子分散物（D-8、D-9）に代えたこと以外は、インク（01）と同様にして水性のインクジェット記録用インク（08、09）を作製した。

【0328】

（比較例インク10）

セイコーエプソン社製の「PM950C」用マゼンタインクを使用した。

【0329】

（画像記録及び評価）

上記で作製したインク（01～10）を、EPSON（株）製のインクジェット記録プリンター「PM-890C」のカートリッジに充填し、同機を用いて、PPC用普通紙とインクジェット記録用ペーパー「フォト光沢紙EX」（富士写

真フィルム（株）製）に画像を記録し、以下の評価試験を行った。その評価結果を下記の表 1 に示した。

【 0 3 3 0 】

（印刷性能評価）

カートリッジをプリンターにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A 4 用紙 3 0 枚に画像を出力し、印字の乱れを以下の基準で評価した。

A：印刷開始から終了までに印字の乱れ及び不吐出が無かった。

B：印刷開始から終了までに印字の乱れ及び不吐出が時々発生した。

C：印刷開始から終了までに印字の乱れ及び不吐出がかなりあった。

【 0 3 3 1 】

（紙依存性評価）

上記フォト光沢紙に形成した画像と P P C 用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が殆どない場合を A、両画像間の差が小さい場合を B、両画像間の差が大きい場合を C として、三段階で評価した。

【 0 3 3 2 】

（耐水性評価）

上記画像を形成したフォト光沢紙を、1 時間ほど室温で乾燥した後、3 0 秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みがないものを A、滲みが僅かに生じたものを B、滲みが多く発生したものを C として、三段階で評価した。

【 0 3 3 3 】

（耐光性評価）

上記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（「アトラス C. I 6 5」）を用いて、キセノン光（8 5 0 0 0 Lx）を 1 0 日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X - R i t e 社「3 1 0 T R」）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、この反射濃度は、1、1. 5 及び 2. 0 の 3 点で測定した。

いずれの濃度でも色素残存率が 8 0 % 以上の場合を A、8 0 % 未満 7 0 % 以上を B、7 0 % 未満の場合を C として、三段階で評価した。

【0334】

(オゾン耐性)

耐オゾン性については、オゾン濃度 5.0 ppm の条件下に試料を 3 日間保存し、その前後での濃度を、Xrite 社「310TR」にて測定し着色剤残存率を算出して評価した。この色素残存率が 95% 以上の場合を A、95～90% を B、90～80% を C、80～50% を D、50% 未満を E として五段階で評価した。

【0335】

【表 1】

	印刷性能	紙依存性	耐水性	耐光性	耐オゾン性
実施例インク01	A	A	A	A	A
インク02	A	A	A	A	A
インク03	A	A	A	A	A
インク04	A	A	A	A	A
インク05	A	A	A	A	A
インク06	A	A	A	A	A
インク07	A	A	A	A	A
比較例インク08	C	A	A	A	A
インク09	C	A	A	A	A
インク10	A	B	B	B	C

【0336】

上記の結果から明らかなように、実施例のインクジェット記録用インクは、印字適性に優れ、発色性や色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性、耐オゾン性に優れていた。

【0337】

(インク保存安定性の評価)

前記インク組成物の保存安定性について、下記評価を行った。

まず、本発明のインク組成物 (01～07) に含有される着色微粒子の粒子径の変動係数は、調製直後及び経時後のいずれも、45% 以内に入っていた。一方、本発明以外の比較用インク組成物 (08～09) では、調製直後及び／又は経

時後において、粒子径の変動係数が45%以上であった。

【0338】

次に、前記インク組成物の試料をガラス瓶中に密閉し、温度0℃、20℃、40℃及び60℃で1ヶ月間保管した後、夫々の粒子径の変化と沈殿物の発生及び液物性の変化を測定して保存安定性を評価した。その評価結果を下記の表2に示す。保存安定性の総合的評価は、表中の◎は優良を、○は良好を、△はやや不良を、そして×は不良を表す。××は、インク自身の調製が分散不良で出来なかったものを示す。粒子径の変化は、60℃の保存結果を示す。

【0339】

【表2】

インク組成物 の種類	保 存 安 定 性			
	平均粒子径(nm)			総合評価 沈殿、物性等
	経時0日d ₀	40日後d ₄₀	変化率% ^{*)}	
実施例インク01	80	84	105	◎
インク02	85	89	105	◎
インク03	85	82	96	◎
インク04	80	79	99	◎
インク05	90	93	103	◎
インク06	80	78	98	◎
インク07	85	88	104	◎
比較例インク08	90	325	361	やや分離
インク09	85	292	344	やや分離

^{*)}変化率(%)=100×(d₄₀-d₀)/d₀

【0340】

上記表2に示すように、本発明のインク組成物においては、インクの吐出性を悪化させる原因となる着色微粒子の粒子径の粗大化や沈殿物の発生及び液物性の変化等が少なく、保存性に優れたインク組成物が得られることが確認された。

【0341】

【発明の効果】

本発明によると、ノズル等を用いて印字等を行った際、連続印画性が良好であ

り、ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の耐水性、擦過性、耐光性、耐オゾン性に優れるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 印字の色再現性及び透明度及び光沢性に優れ、耐水性や画像保存性にも優れ、受像材料との組み合わせにより、画像の光沢性及び耐オゾン保存性等の画像堅牢性にも優れ、且つインク吐出性が改良されたインク組成物、及び該インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも、油溶性染料と疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とを含む着色微粒子分散物を含有するインク組成物において、上記疎水性ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が 40°C 以上であることを特徴とするインク組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 4 4 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社